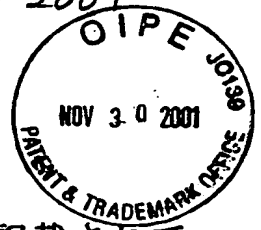


C/E 3254 US (6/6)

284599 / 2001

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2001年 9月19日

出 願 番 号

Application Number:

特願2001-284599

出 願 人

Applicant(s):

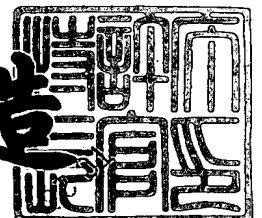
キヤノン株式会社

RECEIVED  
DEC 17 2001  
TO 2001 MAIL ROOM

2001年10月19日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号

出証特

2

0

1

0001

0001

0001

0001

0001

0001

0001

0001

0001

0001

0001

0001

0001

0001

0001

0001

RECEIVED  
DEC 17 2001  
TO 2001 MAIL ROOM

2040

【書類名】 特許願

【整理番号】 4557001

【提出日】 平成13年 9月19日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H05B 33/00

【発明の名称】 発光素子、表示装置及び発光素子用金属配位化合物

【請求項の数】 26

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社  
社内

【氏名】 滝口 隆雄

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社  
社内

【氏名】 坪山 明

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社  
社内

【氏名】 岡田 伸二郎

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社  
社内

【氏名】 森山 孝志

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社  
社内

【氏名】 鎌谷 淳

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社

社内

【氏名】 水谷 英正

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子 3 丁目 3 0 番 2 号 キヤノン株式会  
社内

【氏名】 井川 悟史

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子 3 丁目 3 0 番 2 号 キヤノン株式会  
社内

【氏名】 古郡 学

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子 3 丁目 3 0 番 2 号 キヤノン株式会  
社内

【氏名】 三浦 聖志

【特許出願人】

【識別番号】 000001007

【氏名又は名称】 キヤノン株式会社

【代理人】

【識別番号】 100096828

【弁理士】

【氏名又は名称】 渡辺 敬介

【電話番号】 03-3501-2138

【選任した代理人】

【識別番号】 100059410

【弁理士】

【氏名又は名称】 豊田 善雄

【電話番号】 03-3501-2138

【選任した代理人】

【識別番号】 100110870

【弁理士】

【氏名又は名称】 山口 芳広

【電話番号】 03-3501-2138

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2000-292492

【出願日】 平成12年 9月26日

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2000-292493

【出願日】 平成12年 9月26日

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2000-358741

【出願日】 平成12年11月27日

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2000-358742

【出願日】 平成12年11月27日

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2001-255537

【出願日】 平成13年 8月27日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 004938

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0101029

【プルーフの要否】 要

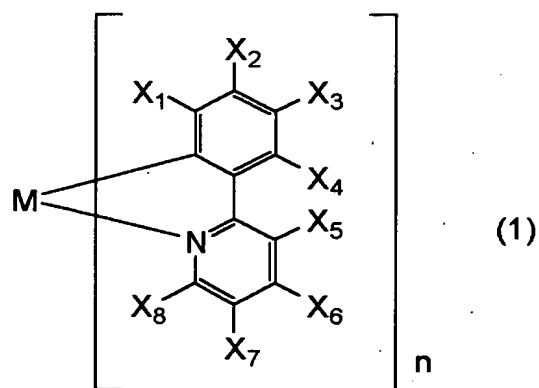
【書類名】 明細書

【発明の名称】 発光素子、表示装置及び発光素子用金属配位化合物

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 下記一般式（1）で示される金属配位化合物を含む有機化合物層を有することを特徴とする発光素子。

【化 1】



{式中MはIr, RhまたはPdであり、nは2または3である。X<sub>1</sub>～X<sub>8</sub>はそれぞれ独立して水素原子または置換基〔ハロゲン原子、ニトロ基、トリフルオロメチル基、トリアルキルシリル基（該アルキル基はそれぞれ独立して炭素原子数1から8の直鎖状または分岐状のアルキル基である。）、炭素原子数2から20の直鎖状または分岐状のアルキル基（該アルキル基中の1つもしくは隣接しない2つ以上のメチレン基は－O－、－S－、－CO－、－CO－O－、－O－CO－、－CH＝CH－、－C≡C－で置き換えられていてもよく、該アルキル基中の水素原子はフッ素原子に置換されていてもよい。）を示す。ただし、X<sub>1</sub>～X<sub>8</sub>のうち少なくとも1つは水素原子以外の置換基であり、且つX<sub>2</sub>、X<sub>3</sub>が同時にフッ素原子になることはない。}

【請求項 2】 前記一般式（1）において、X<sub>1</sub>～X<sub>8</sub>のうち少なくとも二つが水素原子以外の置換基であることを特徴とする請求項 1 に記載の発光素子。

【請求項 3】 前記一般式（1）において、X<sub>5</sub>～X<sub>8</sub>のうち少なくとも1つが水素原子以外の置換基であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の発光素子。

【請求項 4】 前記一般式（1）において、X<sub>1</sub>～X<sub>4</sub>のうち少なくとも二つ

が水素原子以外の置換基であることを特徴とする請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の発光素子。

【請求項 5】 前記一般式 (1) において、 $X_2 \sim X_4$  のうち少なくとも一つが、0.2 以上のハメットの置換基定数を有し、且つ該金属配位化合物の常温である 25℃ におけるトルエン中の発光極大波長が 490 nm 以下であることを特徴とする請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載の発光素子。

【請求項 6】 前記一般式 (1) において、M に結合している炭素原子に対する  $X_2 \sim X_4$  のハメットの置換基定数の和が 0.41 以上であり、且つ該金属配位化合物の常温である 25℃ におけるトルエン中の発光極大波長が 490 nm 以下であることを特徴とする請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載の発光素子。

【請求項 7】 前記置換基定数の和が 0.50 以上であることを特徴とする請求項 6 に記載の発光素子。

【請求項 8】 ハメットの置換基定数が 0.2 以上の置換基を有し、且つ常温である 25℃ におけるトルエン中の発光極大波長が 490 nm 以下である金属配位化合物を含む有機化合物層を有することを特徴とする発光素子。

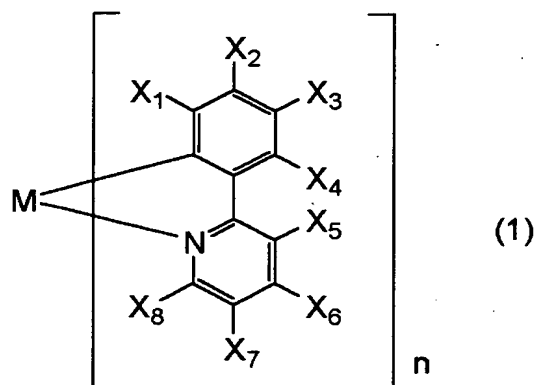
【請求項 9】 ハメットの置換基定数がそれぞれ 0.2 以上の置換基を複数有することを特徴とする請求項 8 に記載の発光素子。

【請求項 10】 前記金属配位化合物を含む有機化合物層が、対向する 2 つの電極に挟持され、該電極間に電圧を印加することにより発光する電界発光素子であることを特徴とする請求項 1 ～ 9 のいずれかに記載の発光素子。

【請求項 11】 請求項 1 ～ 10 のいずれかに記載の発光素子と該発光素子を駆動する部分を有することを特徴とする表示装置。

【請求項 12】 発光素子用金属配位化合物であって、下記一般式 (1) で示されることを特徴とする発光素子用金属配位化合物。

【化 2】



{式中MはI r, R hまたはP dであり、nは2または3である。X<sub>1</sub>～X<sub>8</sub>はそれぞれ独立して水素原子または置換基〔ハロゲン原子、ニトロ基、トリフルオロメチル基、トリアルキルシリル基（該アルキル基はそれぞれ独立して炭素原子数1から8の直鎖状または分岐状のアルキル基である。）、炭素原子数2から20の直鎖状または分岐状のアルキル基（該アルキル基中の1つもしくは隣接しない2つ以上のメチレン基は－O－、－S－、－CO－、－CO－O－、－O－CO－、－CH＝CH－、－C≡C－で置き換えられていてもよく、該アルキル基中の水素原子はフッ素原子に置換されていてもよい。）を示す。ただし、X<sub>1</sub>～X<sub>8</sub>のうち少なくとも1つは水素原子以外の置換基であり、且つX<sub>2</sub>、X<sub>3</sub>が同時にフッ素原子になることはない。}

【請求項13】 前記一般式（1）において、X<sub>1</sub>～X<sub>8</sub>のうち少なくとも二つが水素原子以外の置換基であることを特徴とする請求項12に記載の発光素子用金属配位化合物。

【請求項14】 前記一般式（1）において、X<sub>5</sub>～X<sub>8</sub>のうち少なくとも1つが水素原子以外の置換基であることを特徴とする請求項12または13に記載の発光素子用金属配位化合物。

【請求項15】 前記一般式（1）において、X<sub>1</sub>～X<sub>4</sub>のうち少なくとも二つが水素原子以外の置換基であることを特徴とする請求項12～14のいずれかに記載の発光素子用金属配位化合物。

【請求項16】 前記一般式（1）において、X<sub>2</sub>～X<sub>4</sub>のうち少なくとも一つが、0.2以上のハメットの置換基定数を有し、且つ該金属配位化合物の常温

である 25℃におけるトルエン中の発光極大波長が 490 nm 以下であることを特徴とする請求項 12～15 のいずれかに記載の発光素子用金属配位化合物。

【請求項 17】 前記一般式 (1) において、M に結合している炭素原子に対する  $X_2 \sim X_4$  のハメットの置換基定数の和が 0.41 以上であり、且つ該金属配位化合物の常温である 25℃におけるトルエン中の発光極大波長が 490 nm 以下であることを特徴とする請求項 12～16 のいずれかに記載の発光素子用金属配位化合物。

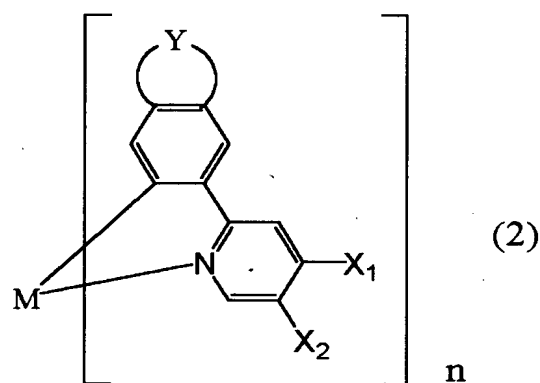
【請求項 18】 前記置換基定数の和が 0.50 以上であることを特徴とする請求項 17 に記載の発光素子用金属配位化合物。

【請求項 19】 発光素子用金属配位化合物であって、ハメットの置換基定数が 0.2 以上の置換基を有し、且つ常温である 25℃におけるトルエン中の発光極大波長が 490 nm 以下であることを特徴とする発光素子用金属配位化合物。

【請求項 20】 ハメットの置換基定数がそれぞれ 0.2 以上の置換基を複数有することを特徴とする請求項 19 に記載の発光素子用金属配位化合物。

【請求項 21】 下記一般式 (2) で示される金属配位化合物を含む有機化合物層を有することを特徴とする発光素子。

【化 3】



〔式中 M は Ir, Pt, Rh または Pd であり、n は 2 または 3 である。Y は炭素原子数 2 から 4 のアルキレン基（該アルキレン基中の 1 つもしくは隣接しない 2 つのメチレン基は -O-, -S-, -CO- で置き換えられていてもよく、該アルキレン基中の水素原子は炭素原子数 1 から 10 の直鎖状または分岐状のアル



キル基に置換されていてもよい。)を示す。 $X_1$ 、 $X_2$ はそれぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、炭素原子数1から8のトリアルキルシリル基、炭素原子数1から20の直鎖状または分岐状のアルキル基(該アルキル基中の1つもしくは隣接しない2つ以上のメチレン基は $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-CO-O-$ 、 $-O-CO-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-C\equiv C-$ で置き換えられていてもよく、該アルキル基中の水素原子はフッ素原子に置換されていてもよい。)を示す。]

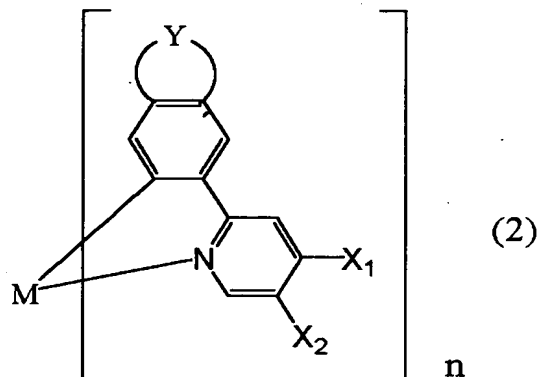
【請求項22】 前記一般式(2)において、 $X_1$ 、 $X_2$ の少なくとも一方が水素原子であることを特徴とする請求項21記載の発光素子。

【請求項23】 前記金属配位化合物を含む有機化合物層が、対向する2つの電極に挟持され、該電極間に電圧を印加することにより発光する電界発光素子であることを特徴とする請求項21または22に記載の発光素子。

【請求項24】 請求項21～23のいずれかに記載の発光素子と該発光素子を駆動する部分を有することを特徴とする表示装置。

【請求項25】 発光素子用金属配位化合物であって、下記一般式(2)で示されることを特徴とする発光素子用金属配位化合物。

【化4】



[式中MはIr, Pt, RhまたはPdであり、nは2または3である。Yは炭素原子数2から4のアルキレン基(該アルキレン基中の1つもしくは隣接しない2つのメチレン基は $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ で置き換えられていてもよく、該アルキレン基中の水素原子は炭素原子数1から10の直鎖状または分岐状のアルキル基に置換されていてもよい。)を示す。 $X_1$ 、 $X_2$ はそれぞれ独立して水素原

子、ハロゲン原子、ニトロ基、炭素原子数1から8のトリアルキルシリル基、炭素原子数1から20の直鎖状または分岐状のアルキル基（該アルキル基中の1つもしくは隣接しない2つ以上のメチレン基は $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-CO-O-$ 、 $-O-CO-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-C\equiv C-$ で置き換えられていてもよく、該アルキル基中の水素原子はフッ素原子に置換されていてもよい。）を示す。]

【請求項26】 前記一般式（2）において、 $X_1$ 、 $X_2$ の少なくとも一方が水素原子であることを特徴とする請求項25記載の発光素子用金属配位化合物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、発光素子用金属配位化合物及びそれを用いた発光素子及び表示装置に関するものであり、さらに詳しくは前記一般式（1）あるいは（2）で示される金属配位化合物を発光材料として用いる有機エレクトロルミネッセンス素子及び表示装置に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

有機EL素子は、高速応答性や高効率の発光素子として、応用研究が精力的に行われている。その基本的な構成を図1（a）・（b）に示した[例えばMacromol. Symp. 125, 1~48（1997）参照]。

【0003】

図1に示したように、一般に有機EL素子は透明基板15上に透明電極14と金属電極11の間に複数層の有機膜層から構成される。

【0004】

図1（a）では、有機層が発光層12とホール輸送層13からなる。透明電極14としては、仕事関数が高くなるITOなどが用いられ、透明電極14からホール輸送層13への良好なホール注入特性を持たせている。金属電極11としては、アルミニウム、マグネシウムあるいはそれらを用いた合金などの仕事関数の小さな金属材料を用い有機層への良好な電子注入性を持たせる。これら電極には、

50～200nmの膜厚が用いられる。

【0005】

発光層12には、電子輸送性と発光特性を有するアルミキノリノール錯体など（代表例は、以下に示すAlq3）が用いられる。また、ホール輸送層13には、例えばトリフェニルジアミン誘導体（代表例は、以下に示す $\alpha$ -NPD）など電子供与性を有する材料が用いられる。

【0006】

以上の構成をした素子は整流性を示し、金属電極11を陰極に透明電極14を陽極になるように電界を印加すると、金属電極11から電子が発光層12に注入され、透明電極15からはホールが注入される。

【0007】

注入されたホールと電子は発光層12内で再結合により励起子が生じ発光する。この時ホール輸送層13は電子のブロッキング層の役割を果たし、発光層12／ホール輸送層13界面の再結合効率が上がり、発光効率が上がる。

【0008】

さらに、図1（b）では、図1（a）の金属電極11と発光層12の間に、電子輸送層16が設けられている。発光と電子・ホール輸送を分離して、より効果的なキャリアブロッキング構成にすることで、効率的な発光を行うことができる。電子輸送層16としては、例えば、オキサジアゾール誘導体などを用いることができる。

【0009】

これまで、一般に有機EL素子に用いられている発光は、発光中心の分子の一重項励起子から基底状態になるときの蛍光が取り出されている。一方、一重項励起子を経由した蛍光発光を利用するのではなく、三重項励起子を経由したりん光発光を利用する素子の検討がなされている。発表されている代表的な文献は、文献1：Improved energy transfer in electrophosphorescent device (D. F. O'Brienら、Applied Physics Letters Vol 74, No3 p 422 (1999))、文献2：Very high-efficiency

green organic light-emitting devices  
based on electrophosphorescence (M. A.  
Baldoら、Applied Physics Letters Vol 7  
5, No1 p4 (1999)) である。

【0010】

これらの文献では、図1(c)に示す有機層が4層構成が主に用いられている。  
それは、陽極側からホール輸送層13、発光層12、励起子拡散防止層17、  
電子輸送層16からなる。用いられている材料は、以下に示すキャリア輸送材料  
とりん光発光性材料である。各材料の略称は以下の通りである。

Alq3：アルミ-キノリノール錯体

$\alpha$ -NPD：N4, N4'-Dinaphthalen-1-yl-N4, N  
4'-diphenyl-biphenyl-4, 4'-diamine

CBP：4, 4'-N, N'-dicarbazole-biphenyl

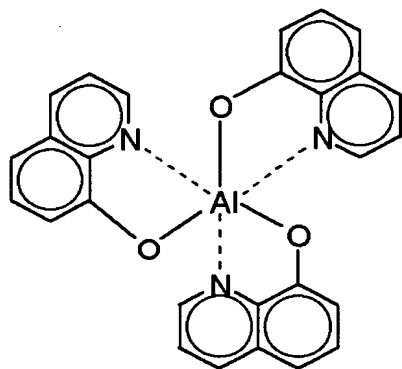
BCP：2, 9-dimethyl-4, 7-diphenyl-1, 10-p  
henanthroline

PtOEP：白金-オクタエチルポルフィリン錯体

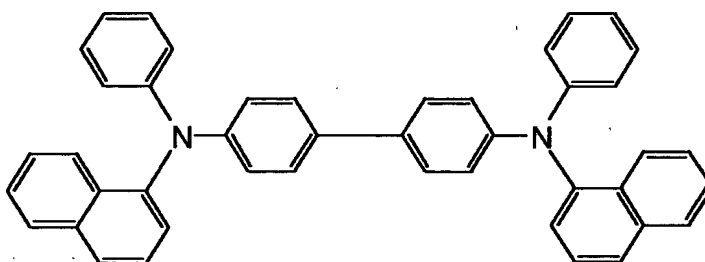
Ir(ppy)3：イリジウム-フェニルピリジン錯体

【0011】

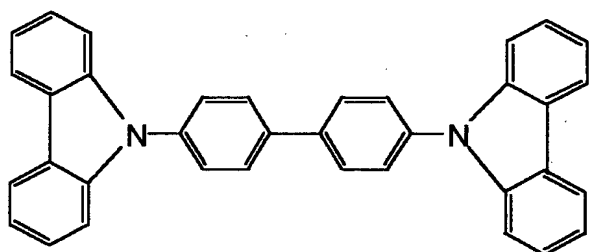
【化 5】



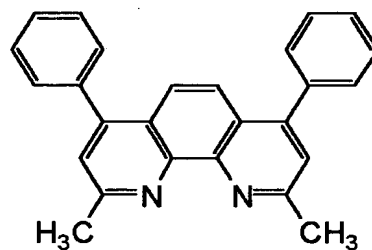
Alq3



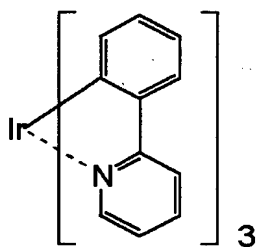
$\alpha$ -NPD



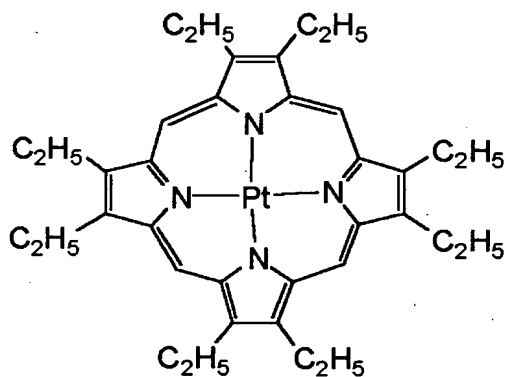
CBP



BCP



Ir(ppy)<sub>3</sub>



PtOEP

【0012】

文献 1, 2 とも高効率が得られたのは、ホール輸送層 13 に  $\alpha$ -NPD、電子輸送層 16 に Alq3、励起子拡散防止層 17 に BCP、発光層 12 に CBP をホスト材料として、6% 程度の濃度で、りん光発光性材料である PtOEP または Ir(ppy)<sub>3</sub> を混入して構成したものである。

【0013】

りん光性発光材料が特に注目されている理由は、原理的に高発光効率が期待で

きるからである。その理由は、キャリア再結合により生成される励起子は1重項励起子と3重項励起子からなり、その確率は1:3である。これまでの有機EL素子は、1重項励起子から基底状態に遷移する際の蛍光を発光として取り出していたが、原理的にその発光効率は生成された励起子数に対して、25%でありこれが原理的上限であった。しかし、3重項から発生する励起子からのりん光を用いれば、原理的に少なくとも3倍の効率が期待され、さらに、エネルギー的に高い1重項からの3重項への項間交差による転移を考え合わせれば、原理的には4倍の100%の発光効率が期待できる。

## 【0014】

他に、三重項からの発光を要した文献には、特開平11-329739号公報（有機EL素子及びその製造方法）、特開平11-256148号公報（発光材料およびこれを用いた有機EL素子）、特開平8-319482号公報（有機エレクトロルミネッセント素子）等がある。

## 【0015】

また、Inorg. Chem., 1991, 30, 1685-1687. には無置換イリジウム-フェニルピリミジン錯体および6種の置換イリジウム-フェニルピリミジン錯体が記載されているが、溶液の発光スペクトルの最も短波長側のピーク波長などが記載されているだけで、有機EL素子に関連する記載は全くない。

## 【0016】

また、第61回応用物理学会学術講演会講演予稿集、第三分冊、P1117, 6p-ZH-1（2000年）には本発明に近いメチル基置換したイリジウム-フェニルピリミジン錯体が記載されている。

## 【0017】

また、Polymer Preprints, 2000, 41(1), 770-771. には本発明に近い4-位および5-位がフッ素原子で置換したイリジウム-フェニルピリミジン錯体（金属配位化合物Aとする。）が記載されている。

## 【0018】

【発明が解決しようとする課題】

上記、りん光発光を用いた有機EL素子では、特に通電状態の発光劣化が問題となる。りん光発光素子の発光劣化の原因は明らかではないが、一般に3重項寿命が1重項寿命より、3桁以上長いために、分子がエネルギーの高い状態に長く置かれるため、周辺物質との反応、励起多量体の形成、分子微細構造の変化、周辺物質の構造変化などが起こるのではないかと考えられている。

【0019】

いずれにしても、りん光発光素子は、高発光効率が期待されるが一方で通電劣化が問題となる。

【0020】

そこで、本発明は、高効率発光で、長い期間高輝度を保つ（通電劣化が小さい）発光素子及び表示装置を提供することを目的とする。また、その様な発光素子及び表示装置に用いられる金属配位化合物を提供することを目的とする。

尚、求める性能によって値は異なる話ではあるが、例えば、入力電流値に対する発光効率が1cd/W以上を高効率といたり、また初期輝度100cd/m<sup>2</sup>で発光させた場合の輝度半減期間が500時間以上を高輝度期間が長いといたり、通電劣化が小さいという。

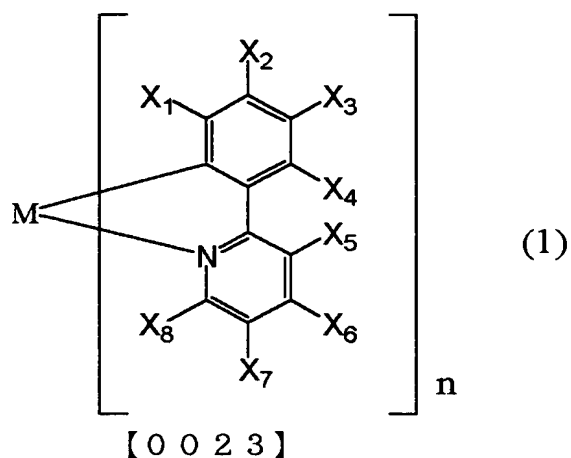
【0021】

【課題を解決するための手段】

即ち、本発明は、下記一般式（1）で示される金属配位化合物を含む有機化合物層を有する発光素子を提供する。

【0022】

【化 6】



{式中MはIr, RhまたはPdであり、nは2または3である。X<sub>1</sub>～X<sub>8</sub>はそれぞれ独立して水素原子または置換基〔ハロゲン原子、ニトロ基、トリフルオロメチル基、トリアルキルシリル基（該アルキル基はそれぞれ独立して炭素原子数1から8の直鎖状または分岐状のアルキル基である。）、炭素原子数2から20の直鎖状または分岐状のアルキル基（該アルキル基中の1つもしくは隣接しない2つ以上のメチレン基は－O－、－S－、－CO－、－CO－O－、－O－CO－、－CH＝CH－、－C≡C－で置き換えられていてもよく、該アルキル基中の水素原子はフッ素原子に置換されていてもよい。）を示す。ただし、X<sub>1</sub>～X<sub>8</sub>のうち少なくとも1つは水素原子以外の置換基であり、且つX<sub>2</sub>、X<sub>3</sub>が同時にフッ素原子になることはない。}

【0024】

本発明の発光素子は、前記一般式（1）において、X<sub>1</sub>～X<sub>8</sub>のうち少なくとも二つが水素原子以外の置換基であること、前記一般式（1）において、X<sub>5</sub>～X<sub>8</sub>のうち少なくとも1つが水素原子以外の置換基であること、前記一般式（1）において、X<sub>1</sub>～X<sub>4</sub>のうち少なくとも二つが水素原子以外の置換基であることが好ましい。

【0025】

また、前記一般式（1）において、X<sub>2</sub>～X<sub>4</sub>のうち少なくとも一つが、0.2以上のハメットの置換基定数を有し、且つ該金属配位化合物の常温である25℃におけるトルエン中の発光極大波長が490nm以下であること、前記一般式（



1) において、Mに結合している炭素原子に対する $X_2 \sim X_4$ のハメットの置換基定数の和が0.41以上、より好ましくは0.50以上であり、且つ該金属配位化合物の常温である25℃におけるトルエン中の発光極大波長が490nm以下であることが好ましい。

【0026】

本発明は、ハメットの置換基定数が0.2以上の置換基を有し、且つ常温である25℃におけるトルエン中の発光極大波長が490nm以下である金属配位化合物を含む有機化合物層を有する他の発光素子を提供し、ハメットの置換基定数がそれぞれ0.2以上の置換基を複数有することが好ましい。

【0027】

また、上記発光素子は、前記金属配位化合物を含む有機化合物層が、対向する2つの電極に挟持され、該電極間に電圧を印加することにより発光する電界発光素子であることが好ましい。

【0028】

更に、本発明は、上記発光素子と該発光素子を駆動する部分を有する表示装置を提供する。

【0029】

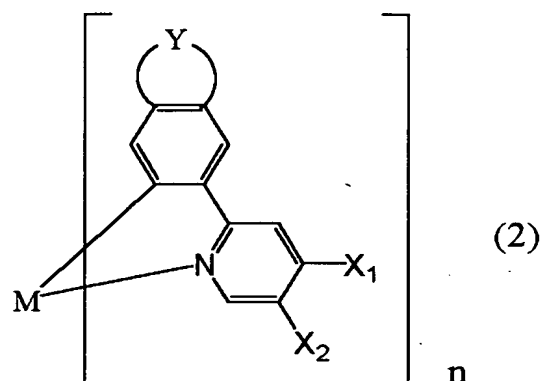
また、本発明は、上記一般式(1)で示される発光素子用金属配位化合物、及びハメットの置換基定数が0.2以上の置換基を有し、且つ常温である25℃におけるトルエン中の発光極大波長が490nm以下である金属配位化合物を提供する。

【0030】

また、本発明は、下記一般式(2)で示される金属配位化合物を含む有機化合物層を有する更に他の発光素子を提供する。

【0031】

【化 7】



【0 0 3 2】

〔式中MはIr, Pt, RhまたはPdであり、nは2または3である。Yは炭素原子数2から4のアルキレン基（該アルキレン基中の1つもしくは隣接しない2つのメチレン基は-O-、-S-、-CO-で置き換えられていてもよく、該アルキレン基中の水素原子は炭素原子数1から10の直鎖状または分岐状のアルキル基に置換されていてもよい。）を示す。X<sub>1</sub>、X<sub>2</sub>はそれぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、炭素原子数1から8のトリアルキルシリル基、炭素原子数1から20の直鎖状または分岐状のアルキル基（該アルキル基中の1つもしくは隣接しない2つ以上のメチレン基は-O-、-S-、-CO-、-CO-O-、-O-CO-、-CH=CH-、-C≡C-で置き換えられていてもよく、該アルキル基中の水素原子はフッ素原子に置換されていてもよい。）を示す。〕

【0 0 3 3】

本発明の更に他の発光素子は、前記一般式（2）において、X<sub>1</sub>、X<sub>2</sub>の少なくとも一方が水素原子であることが好ましい。

【0 0 3 4】

また、前記金属配位化合物を含む有機化合物層が、対向する2つの電極に挟持され、該電極間に電圧を印加することにより発光する電界発光素子であることが好ましい。

【0 0 3 5】

更に、本発明は、上記更に他の発光素子と該発光素子を駆動する部分を有する

表示装置を提供する。

【 0 0 3 6 】

また、本発明は、上記一般式（２）で示される発光素子用金属配位化合物を提供する。

【 0 0 3 7 】

【発明の実施の形態】

発光層が、キャリア輸送性のホスト材料とりん光発光性のゲストからなる場合、３重項励起子からのりん光発光にいたる主な過程は、以下のいくつかの過程からなる。

1. 発光層内での電子・ホール輸送
2. ホストの励起子生成
3. ホスト分子間の励起エネルギー伝達
4. ホストからゲストへの励起エネルギー移動
5. ゲストの三重項励起子生成
6. ゲストの三重項励起子→基底状態時のりん光発光

【 0 0 3 8 】

それぞれの過程における所望のエネルギー移動や、発光はさまざまな失活過程と競争でおこる。

【 0 0 3 9 】

EL素子の発光効率を高めるためには、発光中心材料そのものの発光量子収率が大きいことは言うまでもない。しかしながら、ホストーホスト間、あるいはホストーゲスト間のエネルギー移動が如何に効率的にできるかも大きな問題となる。また、通電による発光劣化は今のところ原因は明らかではないが、少なくとも発光中心材料そのもの、または、その周辺分子による発光材料の環境変化に関連したものと想定される。

【 0 0 4 0 】

そこで本発明者らは種々の検討を行い、前記一般式（１）で示される金属配位化合物（以下、材料（１）と称する場合がある）を発光中心材料に用いた有機エレクトロルミネッセント素子が高効率発光で、長い期間高輝度を保ち、通電劣化

が小さいことを見出した。

【0041】

前記一般式(1)で示される金属配位化合物のうち、 $X_1 \sim X_8$ のうち少なくとも二つが水素原子以外の置換基である場合が好ましい。また、 $X_5 \sim X_8$ のうち少なくとも1つが水素原子以外の置換基である場合及び／または $X_1 \sim X_4$ のうち少なくとも二つが水素原子以外の置換基である場合が好ましい。

【0042】

この材料(1)である金属配位化合物は、りん光性発光をするものであり、最低励起状態が、3重項状態のMLCT\* (Metal-to-Ligand charge transfer) 励起状態か $\pi-\pi^*$ 励起状態と考えられる。これらの状態から基底状態に遷移するときりん光発光が生じる。

【0043】

材料(1)のりん光収率は、0.1から0.9と高い値が得られ、りん光寿命は $1 \sim 60 \mu\text{sec}$ と短寿命であった。りん光寿命が短いことは、EL素子にしたときに高発光効率化の条件となる。すなわち、りん光寿命が長いと、発光待ち状態の3重項励起状態の分子が多くなり、特に高電流密度時に発光効率が低下すると言う問題があった。この材料(1)は、高りん光収率を有し、短りん光寿命をもつEL素子の発光材料に適した材料である。尚、りん光収率は、 $F(m)/F(s) = S(m)/S(s) \cdot A(s)/A(m)$ から、 $F(m)$ を求める。 $F$ は発光材料のりん光収率で、 $S$ は発光材料の光励起の発光スペクトル積分強度で、 $A$ は励起する光の波長の吸収スペクトルで、 $s$ はりん光収率既知の材料で、 $m$ は未知の材料を示す。

【0044】

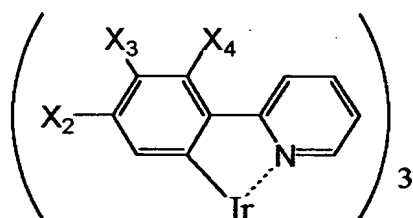
また、この材料(1)である金属配位化合物の置換基 $X_1 \sim X_8$ を換えることにより発光波長を調節することが可能であることが判明した。これに関連して490nm以下に発光極大波長を持つことが要求される青色発光材料を探索するために種々のりん光発光性金属配位化合物を検討した。その結果、ハメットの置換基定数が0.2以上の置換基を導入することが発光極大波長の短波長化に非常に有効であることを見出した。

【0045】

以下に本発明の一般式（1）で示される金属配位化合物を例として説明する。  
次式で示される金属配位化合物のイリジウム金属に結合している炭素原子に注目し、この炭素原子に対する置換基  $X_2$ 、 $X_3$ 、 $X_4$  のハメットの置換基定数と金属配位化合物のトルエン溶液の室温、つまり 25℃ における発光極大波長の関係を調べた。

【0046】

【化 8】



【0047】

$X_2$  および  $X_4$  についてはメタ位に対するハメットの置換基定数  $\sigma_m$  を使い、 $X_3$  についてはパラ位に対するハメットの置換基定数  $\sigma_p$  を用いた。置換基が複数存在する場合はそれぞれの置換基定数の和を用いた。ここでは化学の領域増刊 122 号「薬物の構造活性相関」，出版社：南江堂の 96 ページから 103 ページの表 1 に記載されたハメットの置換基定数  $\sigma_m$  および  $\sigma_p$  を使用した。一部の置換基定数を表 1 に示す。

【0048】

【表 1】

置換基	Hammett の定数	
	$\sigma_p$	$\sigma_m$
F	0.06	0.34
Cl	0.23	0.37
CF <sub>3</sub>	0.54	0.43

【0049】

たとえば、例示化合物（121）（ $X_2 = F$ ， $X_3 = CF_3$ ）についてハメット

の置換基定数  $\sigma$  を計算すると  $0.34 + 0.54 = 0.88$  となる。同様にして例示化合物 (1), (32), (122), (111) および金属配位化合物 A についてハメットの置換基定数  $\sigma$  を求めた。この計算結果とトルエン溶液の発光極大波長を表 2 にまとめた。また、表 2 の結果を、横軸にハメットの置換基定数  $\sigma$ 、縦軸に発光極大波長をとったグラフに示した (図 2)。

【0050】

【表 2】

化合物	$\sigma$	発光極大波長 (nm)
例示化合物 (1)	0.06	522
金属配位化合物 A	0.40	505
例示化合物 (32)	0.54	487
例示化合物 (122)	0.68	471
例示化合物 (121)	0.88	466
例示化合物 (111)	0.91	479

【0051】

図 2 から明らかなように、ハメットの置換基定数  $\sigma$  の大きい置換基を導入することが発光極大波長の短波長化に非常に有効である。さらにハメットの置換基定数の和が 0.41 以上、より好ましくは 0.50 以上の場合に青色発光材料に適している。また、本発明の金属配位化合物以外の金属配位化合物においても、同様の効果が期待できる。以上のような観点からも、本発明の金属配位化合物は EL 素子の発光材料として適している。

【0052】

さらに、以下の実施例に示すように、通電耐久試験において、本発明の化合物は、安定性においても優れた性能を有することが明らかとなった。本発明の特徴である置換基が導入されたことによりホスト材料などとの分子間相互作用を制御することができ、熱失活の原因となる励起会合体形成の抑制が可能になったと考えられ、消光過程が減少したりすることにより素子特性が向上したものと考えている。また、前述の第 61 回応用物理学会学術講演会講演予稿集、第三分冊、P 1117, 6p-ZH-1 (2000 年) に記載されたメチル基置換したイリジ

ウムーフェニルピリミジン錯体のメチル基は、本発明のエチル基やメトキシ基などに比べて嵩高さが小さく、本発明のハロゲン原子やトリフルオロメチル基やメトキシ基などに比べて電子効果（電子供与性や電子吸引力で分子に極性を持たせる効果）も小さいため本発明の分子間相互作用を制御する効果が期待できない。

## 【 0 0 5 3 】

また後で実施例で示すように、Polymer Preprints, 2000, 41 (1), 770-771. に記載された4-位および5-位をフッ素原子で置換したイリジウムーフェニルピリミジン錯体に比べて、本発明の金属配位化合物を用いた発光素子の方が高い耐久性を有することが明らかとなった。

## 【 0 0 5 4 】

また、りん光発光材料の場合、発光特性が、その分子環境に強く依存する。蛍光発光素子の場合、発光材料の基本的性質はフォトルミネッセンスで検討されるが、りん光発光の場合は周囲にあるホスト分子の極性の強さ、温度、固体／液体に依存するので、フォトルミネッセンスの結果が、EL素子の発光特性を反映しない場合が多い。フォトルミネッセンスの結果から一部の特性を除いてEL特性を見積もることは一般にできない。

## 【 0 0 5 5 】

また、本発明者らは種々の検討を行い、前記一般式（2）で示される金属配位化合物（以下、材料（2）と称する場合がある）を発光中心材料に用いた有機エレクトロルミネッセント素子が高効率発光で、長い期間高輝度を保ち、通電劣化が小さいことを見出した。

## 【 0 0 5 6 】

前記一般式（2）で示される金属配位化合物のうち、 $X_1$ 、 $X_2$ の少なくとも一方が水素原子である場合が好ましい。

## 【 0 0 5 7 】

この材料（2）である金属配位化合物は、りん光性発光をするものであり、最低励起状態が、3重項状態のMLCT\* (Metal-to-Ligand charge transfer) 励起状態か $\pi-\pi^*$ 励起状態と考えられる。これらの状態から基底状態に遷移するときりん光発光が生じる。

## 【 0 0 5 8 】

光励起によるフォトルミネッセンスからの発光実験により、りん光収率およびりん光発光寿命が得られる。この材料(2)のりん光収率は、0.15から0.9と高い値が得られ、りん光寿命は1~40  $\mu$ secと短寿命であった。りん光寿命が短いことは、EL素子にしたときに高発光効率化の条件となる。すなわち、りん光寿命が長いと、発光待ち状態の3重項励起状態の分子が多くなり、特に高電流密度時に発光効率が低下すると言う問題があった。この材料(2)は、高りん光収率を有し、短りん光寿命をもつEL素子の発光材料に適した材料である。また、前記一般式(2)で示される金属配位化合物のアルキレン基Yや置換基X<sub>1</sub>、X<sub>2</sub>を換えることにより発光波長を調節することが期待できる。以上のような観点からも、この材料(2)の金属配位化合物はEL素子の発光材料として適している。尚、りん光収率は、材料(1)について説明したのと同様にして求める。

## 【 0 0 5 9 】

さらに、以下の実施例に示すように、通電耐久試験において、この材料(2)の化合物は、安定性においても優れた性能を有することが明らかとなった。特にアルキレン基Yや置換基が導入されたことによる分子間相互作用により、ホスト材料などとの分子間相互作用を制御することができ、熱失活の原因となる励起会合体形成の抑制が可能になったと考えられ、消光過程が減少したりすることにより素子特性が向上したのと考えている。

## 【 0 0 6 0 】

本発明の発光素子は、図1に示す様に、材料(1)あるいは材料(2)である金属配位化合物を含む有機化合物層が、対向する2つの電極に挟持され、該電極間に電圧を印加することにより発光する電界発光素子であることが好ましい。

## 【 0 0 6 1 】

本発明で示した高効率な発光素子は、省エネルギーや高輝度が必要な製品に応用が可能である。応用例としては表示装置・照明装置やプリンターの光源、液晶表示装置のバックライトなどが考えられる。表示装置としては、省エネルギーや高視認性・軽量のフラットパネルディスプレイが可能となる。また、プリンター



の光源としては、現在広く用いられているレーザビームプリンタのレーザ光源部を、本発明の発光素子に置き換えることができる。独立にアドレスできる素子をアレイ上に配置し、感光ドラムに所望の露光を行うことで、画像形成する。本発明の素子を用いることで、装置体積を大幅に減少することができる。照明装置やバックライトに関しては、本発明による省エネルギー効果が期待できる。

【 0 0 6 2 】

# <実施形態 1>

実施形態 1 は、材料 ( 1 ) とその発光素子に関する。

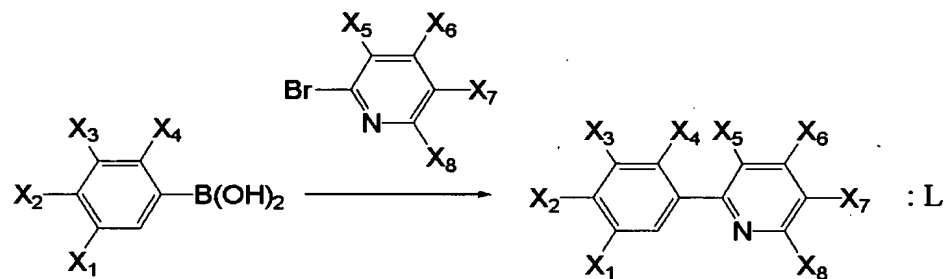
本発明で用いられる前記一般式 ( 1 ) で示される金属配位化合物の合成経路をイリジウム配位化合物を例として示す。

【 0 0 6 3 】

配位子 L の合成

【 0 0 6 4 】

【化 9】

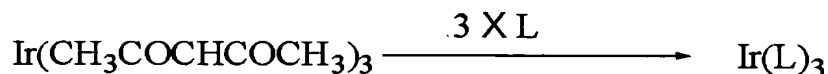


【 0 0 6 5 】

イリジウム配位化合物の合成

【 0 0 6 6 】

【化 1 0】

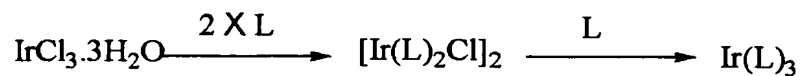


【 0 0 6 7 】

または

【 0 0 6 8 】

【化 1 1】



【0069】

R h 配位化合物はイリジウム配位化合物と同様の方法で合成できる。

【0070】

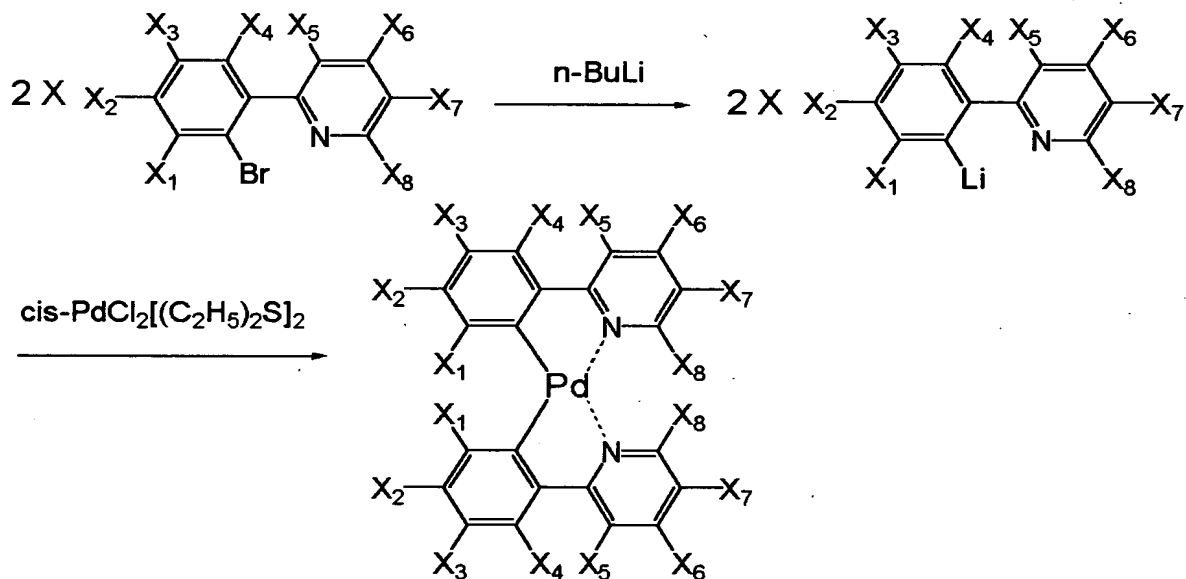
P d 配位化合物を以下に例示する。

【0071】

P d 配位化合物の合成法

【0072】

【化 1 2】



【0073】

以下本発明に用いられる金属配位化合物の具体的な構造式を以下に示す。但し、これらは、代表例を例示しただけで、本発明は、これに限定されるものではない。

【0074】

【表 3】

No.	M	n	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>4</sub>	X <sub>5</sub>	X <sub>6</sub>	X <sub>7</sub>	X <sub>8</sub>
(1)	Ir	3	H	H	F	H	H	H	H	H
(2)	Ir	3	H	F	H	H	H	H	H	H
(3)	Ir	3	H	H	Cl	H	H	H	H	H
(4)	Ir	3	H	H	F	H	H	OCH <sub>3</sub>	H	H
(5)	Ir	3	H	H	F	H	H	H	Br	H
(6)	Ir	3	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	H	H	H	H	H
(7)	Ir	3	H	H	NO <sub>2</sub>	H	H	H	H	H
(8)	Ir	3	H	H	NO <sub>2</sub>	H	H	H	CF <sub>3</sub>	H
(9)	Ir	3	H	H	NO <sub>2</sub>	H	H	NO <sub>2</sub>	H	H
(10)	Ir	3	H	H	NO <sub>2</sub>	H	H	OC <sub>11</sub> H <sub>23</sub>	H	H
(11)	Ir	3	H	H	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	H	H	H	H
(12)	Ir	3	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	OCH <sub>3</sub>	H	H	H	H	H
(13)	Ir	3	H	H	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	H	OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H	H
(14)	Ir	3	H	C <sub>20</sub> H <sub>41</sub>	H	H	H	H	H	H
(15)	Ir	3	H	H	OCH <sub>3</sub>	H	H	H	H	H
(16)	Ir	3	H	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	H	H	H	H	H
(17)	Ir	3	H	H	OCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	H	H	H	H
(18)	Ir	3	H	H	OC <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	H	H	H	H	H
(19)	Ir	3	H	H	OC <sub>16</sub> H <sub>33</sub>	H	H	H	H	H
(20)	Ir	3	H	H	OCH <sub>3</sub>	H	H	OCH <sub>3</sub>	H	H
(21)	Ir	3	H	H	OCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	H	OCH <sub>3</sub>	H	H
(22)	Ir	3	H	H	OC <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	H	H	NO <sub>2</sub>	H	H
(23)	Ir	3	H	H	OCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	H	H	CF <sub>3</sub>	H
(24)	Ir	3	H	H	SCH <sub>3</sub>	H	H	H	H	H
(25)	Ir	3	H	OCH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	H	H	H	H	H	H
(26)	Ir	3	H	H	OCH <sub>2</sub> C≡CCH <sub>3</sub>	H	H	H	H	H
(27)	Ir	3	H	H	COCH <sub>3</sub>	H	H	H	H	H
(28)	Ir	3	H	H	COCH <sub>3</sub>	H	H	NO <sub>2</sub>	H	H
(29)	Ir	3	H	H	COCH <sub>3</sub>	H	H	H	CF <sub>3</sub>	H
(30)	Ir	3	H	H	COCH <sub>3</sub>	H	H	OCH <sub>3</sub>	H	H

【0 0 7 5】

【表 4】

No.	M	n	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>4</sub>	X <sub>5</sub>	X <sub>6</sub>	X <sub>7</sub>	X <sub>8</sub>
(31)	Ir	3	H	H	COC <sub>8</sub> H <sub>19</sub>	H	H	H	H	H
(32)	Ir	3	H	H	CF <sub>3</sub>	H	H	H	H	H
(33)	Ir	3	H	H	CF <sub>3</sub>	H	H	H	CF <sub>3</sub>	H
(34)	Ir	3	H	H	CF <sub>3</sub>	H	H	NO <sub>2</sub>	H	H
(35)	Ir	3	H	H	CF <sub>3</sub>	H	H	OCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	H
(36)	Ir	3	H	C <sub>3</sub> F <sub>7</sub>	H	H	H	H	H	H
(37)	Ir	3	H	H	OCF <sub>3</sub>	H	H	H	H	H
(38)	Ir	3	H	OCF <sub>3</sub>	H	H	H	H	H	H
(39)	Ir	3	H	H	OCF <sub>3</sub>	H	H	NO <sub>2</sub>	H	H
(40)	Ir	3	H	H	OCF <sub>3</sub>	H	H	H	CF <sub>3</sub>	H
(41)	Ir	3	H	H	OCF <sub>3</sub>	H	H	OCH <sub>3</sub>	H	H
(42)	Ir	3	H	H	OCH <sub>2</sub> C <sub>3</sub> F <sub>7</sub>	H	H	H	H	H
(43)	Ir	3	H	O(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> C <sub>2</sub> F <sub>5</sub>	H	H	H	H	H	H
(44)	Ir	3	H	H	O(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> OCH <sub>2</sub> C <sub>2</sub> F <sub>5</sub>	H	H	H	H	H
(45)	Ir	3	H	H	COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	H	H	H	H
(46)	Ir	3	H	OCOCH <sub>3</sub>	H	H	H	H	H	H
(47)	Ir	3	H	H	O(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>3</sub> F <sub>7</sub>	H	H	H	C <sub>6</sub> F <sub>11</sub>	H
(48)	Ir	3	H	H	H	H	H	OCH <sub>3</sub>	H	H
(49)	Ir	3	H	H	H	H	H	H	CF <sub>3</sub>	H
(50)	Ir	3	H	H	H	H	H	H	NO <sub>2</sub>	H
(51)	Ir	3	H	H	Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	H	H	H	H	H
(52)	Ir	3	H	H	Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H	H	H	H	H
(53)	Ir	3	H	Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	H	H	H	H	H	H
(54)	Ir	3	H	H	Si(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	H	H	H	H	H
(55)	Ir	3	H	H	H	H	H	Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>8</sub> H <sub>13</sub>	H	H
(56)	Ir	3	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	OCH <sub>3</sub>	H	H	OCH <sub>3</sub>	H	H
(57)	Ir	3	H	F	H	F	H	OCH <sub>3</sub>	H	H
(58)	Ir	3	H	F	H	F	H	OCH <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub>	H
(59)	Ir	3	H	H	Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	H	H	H	Br	H
(60)	Ir	3	H	Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	OCH <sub>3</sub>	H	H	H	H	H

【0076】

【表 5】

No.	M	n	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>4</sub>	X <sub>5</sub>	X <sub>6</sub>	X <sub>7</sub>	X <sub>8</sub>
(81)	Rh	3	H	H	F	H	H	H	H	H
(82)	Rh	3	F	F	H	H	H	H	H	H
(83)	Rh	3	H	H	F	H	H	OCH <sub>3</sub>	H	H
(84)	Rh	3	H	H	NO <sub>2</sub>	H	H	H	H	H
(85)	Rh	3	H	H	NO <sub>2</sub>	H	H	OC <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	H	H
(86)	Rh	3	H	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	H	H	H	H
(87)	Rh	3	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	OCH <sub>3</sub>	H	H	H	H	H
(88)	Rh	3	H	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	H	H	H	H	H	H
(89)	Rh	3	H	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	H	H	OCH <sub>3</sub>	H	H
(90)	Rh	3	H	H	OCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	H	H	H	H
(71)	Rh	3	H	H	OC <sub>15</sub> H <sub>31</sub>	H	H	H	H	H
(72)	Rh	3	H	H	OC <sub>8</sub> H <sub>13</sub>	H	H	NO <sub>2</sub>	H	H
(73)	Rh	3	H	H	OCH <sub>3</sub>	H	H	OCH <sub>3</sub>	H	H
(74)	Rh	3	H	H	OCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	H	H	CF <sub>3</sub>	H
(75)	Rh	3	H	H	OCH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	H	H	H	H	H
(76)	Rh	3	H	OC≡CC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H	H	H	H	H	H
(77)	Rh	3	H	H	SC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	H	H	H	H
(78)	Rh	3	H	H	SCH <sub>3</sub>	H	H	OCH <sub>3</sub>	H	H
(79)	Rh	3	H	SCH <sub>3</sub>	SCH <sub>3</sub>	H	H	H	H	H
(80)	Rh	3	H	H	COCH <sub>3</sub>	H	H	H	H	H
(81)	Rh	3	H	H	COCH <sub>3</sub>	H	H	OCH <sub>3</sub>	H	H
(82)	Rh	3	H	H	CF <sub>3</sub>	H	H	H	H	H
(83)	Rh	3	H	H	CF <sub>3</sub>	H	H	OCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	H
(84)	Rh	3	H	H	OCF <sub>3</sub>	H	H	H	CF <sub>3</sub>	H
(85)	Rh	3	H	H	OCH <sub>2</sub> C <sub>4</sub> F <sub>9</sub>	H	H	H	H	H
(86)	Rh	3	H	H	O(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> C <sub>2</sub> F <sub>5</sub>	H	H	H	H	H
(87)	Rh	3	H	H	H	H	H	OCH <sub>3</sub>	H	H
(88)	Rh	3	H	H	Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	H	H	H	H	H
(89)	Rh	3	H	Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	H	H	H	H	H	H
(90)	Rh	3	H	Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	OCH <sub>3</sub>	H	H	H	H	H

【0077】

【表 6】

No.	M	n	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>4</sub>	X <sub>5</sub>	X <sub>6</sub>	X <sub>7</sub>	X <sub>8</sub>
(91)	Pd	2	H	H	F	H	H	H	H	H
(92)	Pd	2	H	F	H	F	H	H	H	H
(93)	Pd	2	H	H	F	H	H	OC <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	H	H
(94)	Pd	2	H	H	NO <sub>2</sub>	H	H	H	H	H
(95)	Pd	2	H	H	NO <sub>2</sub>	H	H	OC <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	H	H
(96)	Pd	2	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	OCH <sub>3</sub>	H	H	H	H	H
(97)	Pd	2	H	H	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	H	H	OCH <sub>3</sub>	H	H
(98)	Pd	2	H	C <sub>15</sub> H <sub>31</sub>	H	H	H	H	H	H
(99)	Pd	2	H	H	OCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	H	H	H	H
(100)	Pd	2	H	H	OC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	H	H	H	H
(101)	Pd	2	H	H	COC <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	H	H	H	H	H
(102)	Pd	2	H	H	CF <sub>3</sub>	H	H	H	H	H
(103)	Pd	2	H	H	CF <sub>3</sub>	H	H	OCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	H
(104)	Pd	2	H	H	OCF <sub>3</sub>	H	H	H	CF <sub>3</sub>	H
(105)	Pd	2	H	H	Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	H	H	H	H	H
(106)	Pd	2	H	H	F	H	H	OC <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	H	H
(107)	Pd	2	H	H	NO <sub>2</sub>	H	H	OC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	H
(108)	Pd	2	H	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	H	OCH <sub>3</sub>	H	H
(109)	Pd	2	H	C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	H	H	H	H	H	H
(110)	Pd	2	H	H	COCH <sub>3</sub>	H	H	H	H	H
(111)	Ir	3	H	Cl	CF <sub>3</sub>	H	H	H	H	H
(112)	Ir	3	H	Cl	CF <sub>3</sub>	H	H	H	CF <sub>3</sub>	H
(113)	Ir	3	H	Cl	CF <sub>3</sub>	H	H	OCH <sub>3</sub>	H	H
(114)	Rh	3	H	Cl	CF <sub>3</sub>	H	H	H	H	H
(115)	Rh	3	H	Cl	CF <sub>3</sub>	H	H	H	CF <sub>3</sub>	H
(116)	Rh	3	H	Cl	CF <sub>3</sub>	H	H	CF <sub>3</sub>	H	H
(117)	Rh	3	H	Cl	CF <sub>3</sub>	H	H	OCH <sub>3</sub>	H	H
(118)	Rh	3	H	Cl	CF <sub>3</sub>	H	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	H
(119)	Pd	2	H	Cl	CF <sub>3</sub>	H	H	H	H	H
(120)	Pd	2	H	Cl	CF <sub>3</sub>	H	H	H	CF <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub>

【0078】

【表 7】

No.	M	n	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>4</sub>	X <sub>5</sub>	X <sub>6</sub>	X <sub>7</sub>	X <sub>8</sub>
(121)	Ir	3	H	F	CF <sub>3</sub>	H	H	H	H	H
(122)	Ir	3	H	F	H	F	H	H	H	H
(123)	Ir	3	H	CF <sub>3</sub>	H	CF <sub>3</sub>	H	H	H	H
(124)	Ir	3	H	CF <sub>3</sub>	H	F	H	H	H	H
(125)	Ir	3	H	CF <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub>	H	H	H	Br	H
(126)	Ir	3	F	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	H	H	H	H	H
(127)	Ir	3	F	H	NO <sub>2</sub>	H	H	H	H	H
(128)	Ir	3	F	H	NO <sub>2</sub>	F	H	H	CF <sub>3</sub>	H
(129)	Ir	3	F	H	NO <sub>2</sub>	H	H	NO <sub>2</sub>	H	H
(130)	Ir	3	F	H	NO <sub>2</sub>	H	H	OC <sub>11</sub> H <sub>23</sub>	H	H
(131)	Ir	3	F	H	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	H	H	H	H
(132)	Ir	3	F	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	OCH <sub>3</sub>	H	H	H	H	H
(133)	Ir	4	F	H	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	H	OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H	H
(134)	Ir	3	H	C <sub>20</sub> H <sub>41</sub>	H	F	H	H	H	H
(135)	Ir	3	H	H	OCH <sub>3</sub>	F	H	H	H	H
(136)	Ir	3	H	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	F	H	H	H	H
(137)	Ir	3	H	H	OCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	F	H	H	H	H
(138)	Ir	3	H	H	OC <sub>8</sub> H <sub>11</sub>	F	H	H	H	H
(139)	Ir	3	H	H	OC <sub>16</sub> H <sub>33</sub>	F	H	H	H	H
(140)	Ir	3	H	H	OCH <sub>3</sub>	F	H	OCH <sub>3</sub>	H	H
(141)	Ir	3	H	H	OCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	F	OCH <sub>3</sub>	H	H
(142)	Ir	3	H	H	OC <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	H	F	NO <sub>2</sub>	H	H
(143)	Ir	3	H	H	OCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	F	H	CF <sub>3</sub>	H
(144)	Ir	3	H	H	SCH <sub>3</sub>	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	H	H
(145)	Ir	3	H	OCH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	H	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	H	H
(146)	Ir	3	H	H	OCH <sub>2</sub> C≡CCH <sub>3</sub>	H	H	H	H	F
(147)	Ir	3	H	H	COCH <sub>3</sub>	H	H	H	H	F
(148)	Ir	3	H	H	COCH <sub>3</sub>	H	H	NO <sub>2</sub>	H	F
(149)	Ir	3	H	H	COCH <sub>3</sub>	H	H	H	CF <sub>3</sub>	F
(150)	Ir	3	CF <sub>3</sub>	H	COCH <sub>3</sub>	H	H	OCH <sub>3</sub>	H	H

【0079】

【表 8】

No.	M	n	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>4</sub>	X <sub>5</sub>	X <sub>6</sub>	X <sub>7</sub>	X <sub>8</sub>
(151)	Ir	3	F	H	COC <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	H	H	H	H	H
(152)	Ir	3	H	CF <sub>3</sub>	H	F	H	H	H	H
(153)	Ir	3	F	H	CF <sub>3</sub>	H	H	H	CF <sub>3</sub>	H
(154)	Ir	3	H	H	CF <sub>3</sub>	F	H	NO <sub>2</sub>	H	H
(155)	Ir	3	H	H	CF <sub>3</sub>	F	H	OCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	H
(156)	Ir	3	H	C <sub>3</sub> F <sub>7</sub>	H	CF <sub>3</sub>	H	H	H	H
(157)	Ir	3	H	H	OCF <sub>3</sub>	H	CF <sub>3</sub>	H	H	H
(158)	Ir	3	H	OCF <sub>3</sub>	H	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	H	H
(159)	Ir	3	H	CF <sub>3</sub>	H	CF <sub>3</sub>	H	H	H	H
(160)	Ir	3	H	H	OCF <sub>3</sub>	H	F	H	CF <sub>3</sub>	H
(161)	Ir	3	H	H	OCF <sub>3</sub>	H	H	OCH <sub>3</sub>	H	F
(162)	Ir	3	H	H	OCH <sub>2</sub> C <sub>3</sub> F <sub>7</sub>	H	H	H	H	F
(163)	Ir	3	H	O(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> C <sub>2</sub> F <sub>5</sub>	H	H	H	H	H	F
(164)	Ir	3	H	H	O(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> OCH <sub>2</sub> C <sub>2</sub> F <sub>5</sub>	Cl	H	H	H	H
(165)	Ir	3	H	H	COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	F	H	H	H	H
(166)	Rh	3	H	OCOCH <sub>3</sub>	H	H	F	H	H	H
(167)	Rh	3	H	H	O(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>3</sub> F <sub>7</sub>	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	C <sub>6</sub> F <sub>11</sub>	H
(168)	Rh	3	H	H	H	H	H	OCH <sub>3</sub>	H	F
(169)	Rh	3	H	H	H	H	H	H	CF <sub>3</sub>	F
(170)	Rh	3	H	H	H	H	H	H	NO <sub>2</sub>	F
(171)	Rh	3	H	H	Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	H	H	H	H	F
(172)	Rh	3	H	H	Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H	H	H	H	F
(173)	Rh	3	H	Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	H	F	H	H	H	H
(174)	Rh	3	H	H	Si(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	F	H	H	H	H
(175)	Rh	3	H	H	H	F	H	Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	H	H
(176)	Pd	2	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	OCH <sub>3</sub>	F	H	OCH <sub>3</sub>	H	H
(177)	Pd	2	F	H	F	F	H	OCH <sub>3</sub>	H	H
(178)	Pd	2	F	H	F	F	H	OCH <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub>	H
(179)	Pd	2	F	H	Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	H	H	H	Br	H
(180)	Pd	2	F	Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	OCH <sub>3</sub>	H	H	H	H	H

【0080】

&lt;実施例 1～20&gt;

実施例 1～20 は、材料 (1) とその発光素子に関する。

【0081】

(実施例 1～10、比較例 1)

本発明に用いた素子作成工程の共通部分を説明する。

【0082】

素子構成として、図 1 (b) に示す有機層が 3 層の素子を使用した。ガラス基



板（透明基板 15）上に 100 nm の ITO（透明電極 14）をパターニングして、対向する電極面積が  $3 \text{ mm}^2$  になるようにした。その ITO 基板上に、以下の有機層と電極層を  $10^{-4} \text{ Pa}$  の真空チャンバー内で抵抗加熱による真空蒸着し、連続製膜した。

有機層 1（ホール輸送層 13）（40 nm）： $\alpha$ -NPD

有機層 2（発光層 12）（30 nm）：CBP：金属配位化合物（金属配位化合物重量比 5 重量%）

有機層 3（電子輸送層 16）（30 nm）：Alq3

金属電極層 1（15 nm）：AlLi 合金（Li 含有量 1.8 重量%）

金属電極層 2（100 nm）：Al

#### 【0083】

ITO 側を陽極に Al 側を陰極にして電界を印加し、電流値をそれぞれの素子で同じになるように電圧を印加して、輝度の時間変化を測定した。一定の電流量は  $70 \text{ mA/cm}^2$  とした。その時に得られたそれぞれの素子の輝度の範囲は  $70 \sim 210 \text{ cd/m}^2$  であった。

#### 【0084】

素子劣化の原因として酸素や水が問題なので、その要因を除くため真空チャンバーから取り出し後、乾燥窒素フロー中で上記測定を行った。

#### 【0085】

比較例 1 では従来の発光材料として上記文献 2 に記載されている Ir(ppp)3 を用いた。

#### 【0086】

【表 9】

実施例 No.	発光材料 No.	輝度半減時間(時間)
1	(4)	750
2	(7)	500
3	(17)	900
4	(18)	850
5	(21)	850
6	(23)	500
7	(32)	600
8	(56)	700
9	(67)	400
10	(74)	450
比較例 1	Ir(ppy) <sub>3</sub>	350

## 【0087】

各化合物を用いた素子の通電耐久テストの結果を表 9 に示す。従来の発光材料を用いた素子より明らかに輝度半減時間が大きくなり、本発明の材料の安定性により来た耐久性の高い素子が可能になる。

## 【0088】

(実施例 11～13、比較例 2)

本実施例では、素子構成として、図 1 (c) に示す有機層が 4 層の素子を使用した。ガラス基板 (透明基板 15) 上に 100 nm の ITO (透明電極 14) をパターニングして、対向する電極面積が 3 mm<sup>2</sup> になるようにした。その ITO 基板上に、以下の有機層と電極層を 10<sup>-4</sup> Pa の真空チャンバー内で抵抗加熱による真空蒸着し、連続製膜した。

有機層 1 (ホール輸送層 13) (40 nm) :  $\alpha$ -NPD

有機層 2 (発光層 12) (30 nm) : CBP : 所定の配位化合物 (重量比 7 重量%)

有機層 3 (励起子拡散防止層 17) (10 nm) BCP

有機層 4 (電子輸送層 16) (30 nm) : Alq<sub>3</sub>

金属電極層 1 (15 nm) : AlLi 合金 (Li 含有量 1.8 重量%)

金属電極層 2 (100 nm) : Al

【0089】

本発明の金属配位化合物として (1)、(32)、(49) を用いた。これらの配位化合物の発光特性を知るために、フォトルミネッセンスを測定した。分光蛍光光度計 (日立製: F4500) で、配位化合物の濃度  $10^{-4} \text{ mol/l}$  の 25℃ のトルエン溶媒中で溶液状態で測定を行った。励起光は 350 nm 前後を用いた。フォトルミネッセンスのスペクトルは、ほぼ電圧印加時の EL 素子のスペクトルの値と合致し、EL 素子の発光が配位化合物からの発光であることが確認された。

【0090】

上記フォトルミネッセンスと EL 素子の実験結果を表 10 に示した。

【0091】

EL 素子の特性は、電流電圧特性 (電流) をヒューレッドパカード社製・微小電流計 4140B で測定し、発光スペクトル (発光最大波長) と発光輝度 (発光効率) は、トプコン社製分光光度計 SR1 と輝度計 BM7 でそれぞれ測定した。エネルギー変換効率 ( $\text{lm/W}$ ) は  $\pi \times \text{発光効率} (\text{cd/A}) \div \text{印加電圧} (\text{V})$  で求める率である。本実施例の各配位化合物に対応する素子はそれぞれ良好な整流性を示した。

【0092】

比較例である  $\text{Ir}(\text{ppy})_3$  が 510 nm の発光スペクトルの極大値 (発光最大波長) を有しているが、本実施例に用いた配位化合物を用いた EL 素子は、 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$  より 15~35 nm 程度長波長化していることがわかる。また、エネルギー変換効率や発光効率に関しては、 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$  より本実施例の方が小さい値が得られているが、これは比視感度が長波長化するに従い小さくなるためであり、本実施例の配位化合物の発光特性が本質的に劣っているためではないと考えられる。

【0093】

輝度半減時間に関しては、実施例 1~11 と同様の方法で実験を行った。本実施例の配位化合物の方が  $\text{Ir}(\text{ppy})_3$  より長時間化していることがわかる。

【 0 0 9 4 】

【表 1 0】

実施例 No.	発光材料 No.	トルエン中の フォトルミネセンス	EL 素子特性				輝度半減 時間 (時間)
		発光最大 波長 (nm)	発光最大 波長 EL (nm)	エネルギー 変換効率 (lm/W)	発光効率 (cd/A)	電流 (mA/cm <sup>2</sup> at12V)	
比較例 2	Ir(ppy) <sub>3</sub>	510	510	6.0	19.0	20	150
11	(1)	522	525	4.0	13.6	170	300
12	(32)	487	525	0.4	2.4	130	400
13	(49)	537	545	2.1	7.0	25	250

【 0 0 9 5 】

次に本発明に用いる金属配位化合物の合成例を以下に示す。

【 0 0 9 6 】

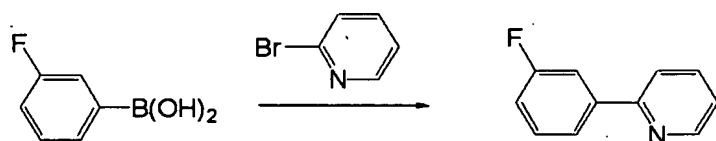
(実施例 1 4)

例示化合物 (1) の合成

1 L の 3 つ口フラスコに 2 - ブロモピリジン 20.0 g (126.4 mmol e), 3 - フルオロフェニルボロン酸 17.7 g (126.4 mmol e), トルエン 130 ml, エタノール 65 ml および 2 M - 炭酸ナトリウム水溶液 130 ml を入れ、窒素気流下室温で攪拌しながらテトラキス - (トリフェニルホスフィン) パラジウム (0) 4.60 g (3.98 mmol e) を加えた。その後、窒素気流下で 6 時間還流攪拌した。反応終了後、反応物を冷却して冷水およびトルエンを加えて抽出した。有機層を中性になるまで水洗し、溶媒を減圧乾固した。残渣をシリカゲルカラムクロマト (溶離液: トルエン / 酢酸エチル: 5 / 1) で精製し、2 - (3 - フルオロフェニル) ピリジンの淡褐色液体を 6.0 g (収率 34.6%) を得た。

【 0 0 9 7 】

## 【化13】

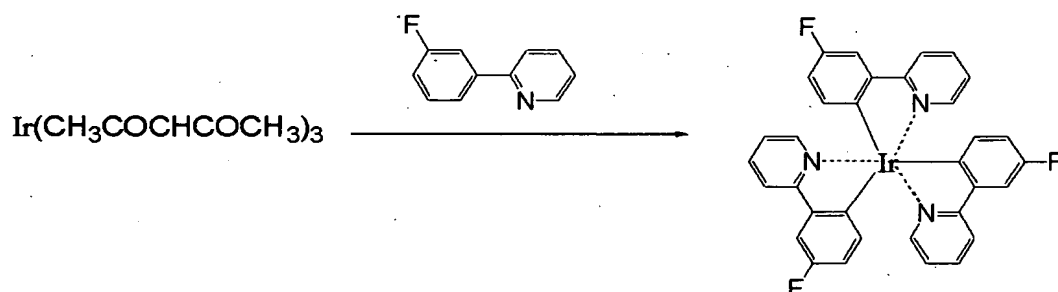


## 【0098】

100 ml の4つ口フラスコにグリセロール50 mlを入れ、窒素バブリングしながら130～140℃で2時間加熱攪拌した。グリセロールを100℃まで放冷し、2-(3-フルオロフェニル)ピリジン1.04 g (6.00 mmol), イリジウム(III)アセチルアセトネート0.50 g (1.02 mmol)を入れ、窒素気流下で10時間還流攪拌した。反応物を室温まで冷却して1N-塩酸300 mlに注入し、沈殿物を濾取・水洗し、100℃で5時間減圧乾燥した。この沈殿物をクロロホルムを溶離液としたシリカゲルカラムクロマトで精製し、イリジウム(III)トリス[2-(3-フルオロフェニル)ピリジン]の黄色粉末0.22 g (収率31.0%)を得た。

## 【0099】

## 【化14】



## 【0100】

## (実施例15)

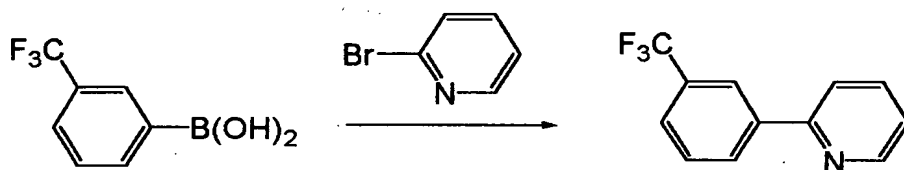
## 例示化合物(32)の合成

1 Lの3つ口フラスコに2-ブロモピリジン20.8 g (131.6 mmol), 3-トリフルオロメチルフェニルボロン酸25.0 g (131.6 mmol), トルエン130 ml, エタノール65 mlおよび2M-炭酸ナトリウム水溶液130 mlを入れ、窒素気流下室温で攪拌しながらテトラキス-(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0)4.76 g (4.12 mmol)を加え

た。その後、窒素気流下で7時間還流撹拌した。反応終了後、反応物を冷却して冷水およびトルエンを加えて抽出した。有機層を中性になるまで水洗し、溶媒を減圧乾固した。得られた淡褐色液体をシリカゲルカラムクロマト（溶離液：トルエン／ヘキサン：1／1）で精製し、2-（3-トリフルオロメチルフェニル）ピリジンの微褐色液体を6.0g（収率21.1%）得た。

【0101】

【化15】

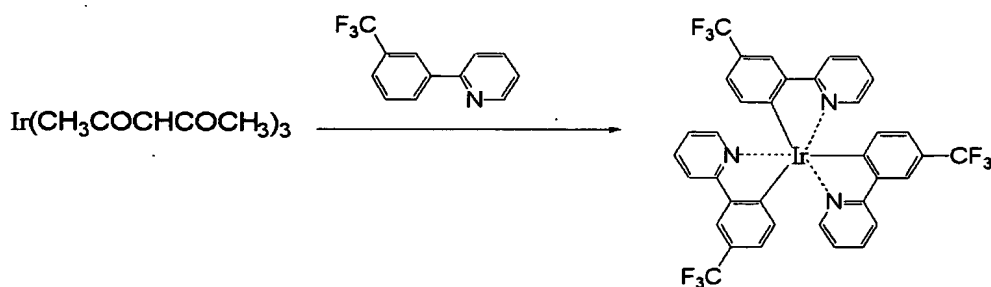


【0102】

200mlの4つ口フラスコにグリセロール100mlを入れ、窒素バブリングしながら130～140℃で2時間加熱撹拌した。グリセロールを100℃まで放冷し、2-（3-トリフルオロメチルフェニル）ピリジン2.68g（12.0mmole）、イリジウム（III）アセチルアセトネート1.00g（2.04mmole）を入れ、窒素気流下で10時間還流撹拌した。反応物を室温まで冷却して1N-塩酸600mlに注入し、沈殿物を濾取・水洗し、100℃で5時間減圧乾燥した。この沈殿物をクロロホルムに溶かして不溶物を濾去し、クロロホルムを溶離液としたシリカゲルカラムクロマトで精製した。さらにクロロホルム-メタノール混合溶媒で再結晶し、イリジウム（III）トリス〔2-（3-トリフルオロメチルフェニル）ピリジン〕の黄色粉末0.62g（収率35.3%）を得た（ $\lambda_{\max} = 487\text{nm}$ ：トルエン中25℃）。

【0103】

【化16】



## 【0104】

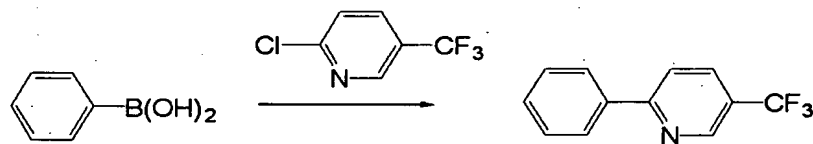
## (実施例16)

## 例示化合物(49)の合成

1 Lの3つ口フラスコに2-クロロ-5-トリフルオロメチルピリジン25.6 g (141.0 mmol), フェニルボロン酸17.2 g (141.0 mmol), トルエン140 ml, エタノール70 mlおよび2M-炭酸ナトリウム水溶液140 mlを入れ、窒素気流下室温で攪拌しながらテトラキス-(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0) 5.10 g (4.41 mmol)を加えた。その後、窒素気流下で6時間還流攪拌した。反応終了後、反応物を冷却して冷水およびトルエンを加えて抽出した。有機層を中性になるまで水洗し、溶媒を減圧乾固した。残渣をシリカゲルカラムクロマト(溶離液:トルエン/ヘキサン:5/1)で精製し、得られたクリーム色の結晶をアルミナカラムクロマト(溶離液:トルエン)で精製した。さらにエタノールで再結晶して2-フェニル-5-トリフルオロメチルピリジンの無色結晶13.1 g (収率41.6%)を得た。

## 【0105】

## 【化17】



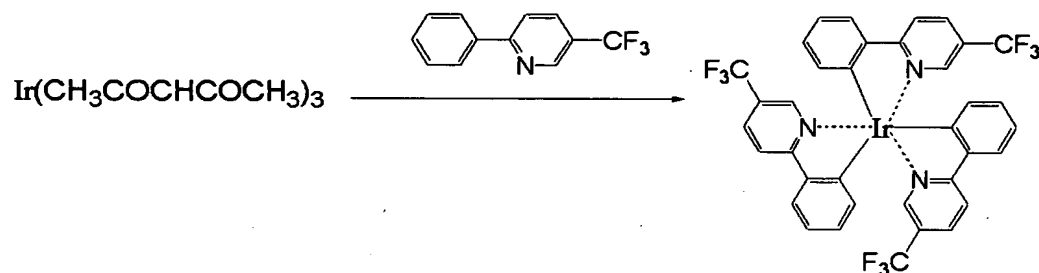
## 【0106】

200 mlの4つ口フラスコにグリセロール100 mlを入れ、窒素バブリングしながら130~140℃で2時間加熱攪拌した。グリセロールを100℃まで放冷し、2-フェニル-5-トリフルオロメチルピリジン2.68 g (12.0 mmol), イリジウム(III)アセチルアセトネート1.00 g (2.04 mmol)を入れ、窒素気流下で8時間還流攪拌した。反応物を室温まで冷却して1N-塩酸600 mlに注入し、沈殿物を濾取・水洗し、100℃で4時間減圧乾燥した。この沈殿物をクロロホルムを溶離液としたシリカゲルカラムクロマトで精製し、イリジウム(III)トリス(2-フェニル-5-トリフル

オロメチルピリジン) の橙色粉末 0.43 g (収率 24.5%) を得た。

【0107】

【化18】



【0108】

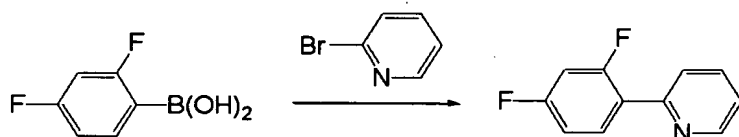
(実施例17)

例示化合物(122)の合成

100 ml の 3 つ口フラスコに 2-ブロモピリジン 3.16 g (19.9 mmol), 2,4-ジフルオロフェニルボロン酸 3.16 g (20.0 mmol), トルエン 15 ml, エタノール 7.5 ml および 2M-炭酸ナトリウム水溶液 15 ml を入れ、窒素気流下室温で攪拌しながらテトラキス-(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0) 0.72 g (0.62 mmol) を加えた。その後、窒素気流下で 8 時間 40 分還流攪拌した。反応終了後、反応物を冷却して冷水および酢酸エチルを加えて抽出した。有機層を水洗し、溶媒を減圧乾固した。残渣をシリカゲルカラムクロマト(溶離液:トルエン/酢酸エチル:10/1)で精製し、2-(2,4-ジフルオロフェニル)ピリジンの淡黄色油状物 3.28 g (収率 86.0%) を得た。

【0109】

【化19】



【0110】

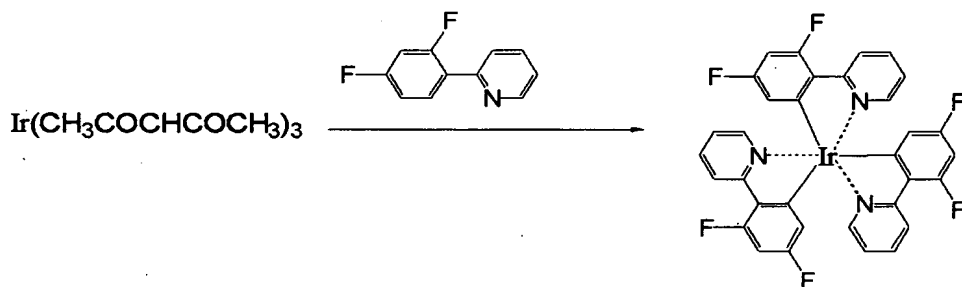
100 ml の 4 つ口フラスコにグリセロール 50 ml を入れ、窒素バブリングしながら 130~140℃ で 2 時間加熱攪拌した。グリセロールを 100℃ まで



放冷し、2-(2,4-ジフルオロフェニル)ピリジン0.96g(5.02 mmole), イリジウム(III)アセチルアセトネート0.50g(1.02 mmole)を入れ、窒素気流下で10時間還流撈拌した。反応物を室温まで冷却して1N-塩酸300mlに注入し、沈殿物を濾取・水洗し、100℃で5時間減圧乾燥した。この沈殿物をクロロホルムを溶離液としたシリカゲルカラムクロマトで精製し、クロロホルム-メタノール混合溶媒で再結晶してイリジウム(III)トリス[2-(4,6-ジフルオロフェニル)ピリジン]の黄色粉末0.25g(収率32.1%)を得た。この化合物のトルエン溶液の室温(25℃)における発光スペクトルの $\lambda_{\max}$ は471nmだった。

【0111】

【化20】



【0112】

(実施例18)

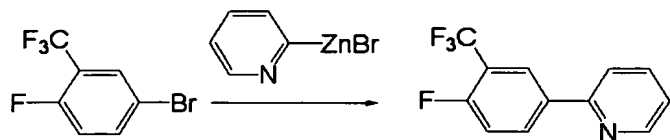
例示化合物(121)の合成

500mlの3つ口フラスコに5-ブロモ-2-フルオロベンゾトリフルオリド11.0g(45.3 mmole), 乾燥テトラヒドロフラン90mlを入れ、窒素気流下室温で撈拌しながらテトラキス-(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0)2.60g(2.25 mmole)を加えた。その後、窒素気流下で氷冷して内温を20~21℃に保って、2-ピリジルジシクロペンタジエニルジブロミドの0.5M-テトラヒドロフラン溶液90mlをゆっくり滴下した。滴下終了後同じ温度で4時間撈拌した。反応終了後、反応物を冷水に注入して酢酸エチルを加え、不溶物を濾去した。有機層を水洗し、硫酸マグネシウムで乾燥した後、溶媒を減圧乾固した。残渣をシリカゲルカラムクロマト(溶離液:ヘキサン/酢酸エチル:20/1)で精製し、2-(4-フルオロ-3-トリフルオロメチルフェニル

) ピリジンの淡褐色油状物 1.80 g (収率 16.6%) を得た。

【0113】

【化 21】

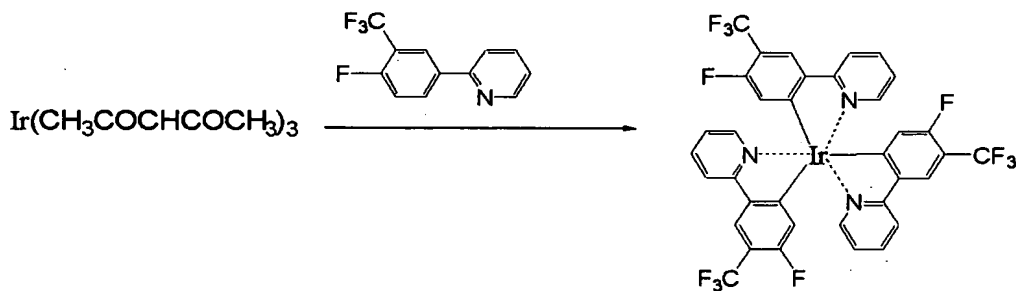


【0114】

100 ml の 4 つ口フラスコにグリセロール 50 ml を入れ、窒素バブリングしながら 130~140℃ で 2 時間加熱攪拌した。グリセロールを 100℃ まで放冷し、2-(4-フルオロ-3-トリフルオロメチルフェニル)ピリジン 1.21 g (5.02 mmol), イリジウム (III) アセチルアセトネート 0.50 g (1.02 mmol) を入れ、窒素気流下で 10 時間還流攪拌した。反応物を室温まで冷却して 1N-塩酸 300 ml に注入し、沈殿物を濾取・水洗し、100℃ で 5 時間減圧乾燥した。この沈殿物をクロロホルムを溶離液としたシリカゲルカラムクロマトで精製し、クロロホルム-メタノール混合溶媒で再結晶してイリジウム (III) トリス [2-(4-フルオロ-5-トリフルオロメチルフェニル)ピリジン] の黄色粉末 0.20 g (収率 21.5%) を得た。この化合物のトルエン溶液の室温における発光スペクトルの  $\lambda_{max}$  は 466 nm だった。

【0115】

【化 22】



【0116】

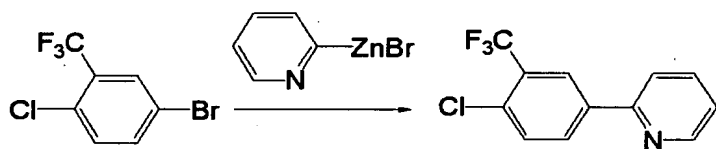
(実施例 19)

例示化合物 (111) の合成

500 ml の 3 つ口フラスコに 5-ブロモ-2-クロロベンゾトリフルオライド 11.8 g (45.5 mmol), 乾燥テトラヒドロフラン 90 ml を入れ、窒素気流下室温で攪拌しながらテトラキス-(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0) 2.60 g (2.25 mmol) を加えた。その後、窒素気流下で氷冷して内温を 13.5~14℃ に保って、2-ピリジルジンクブロミドの 0.5 M-テトラヒドロフラン溶液 90 ml をゆっくり滴下した。滴下終了後 20℃ 付近で 3 時間攪拌した。反応終了後、反応物を冷水に注入して酢酸エチルを加え、不溶物を濾去した。有機層を水洗し、硫酸マグネシウムで乾燥した後、溶媒を減圧乾固した。残渣をシリカゲルカラムクロマト(溶離液:ヘキサン/酢酸エチル:10/1)で精製し、2-(4-クロロ-5-トリフルオロメチルフェニル)ピリジンの淡褐色油状物 3.70 g (収率 31.9%) を得た。

【0117】

【化23】

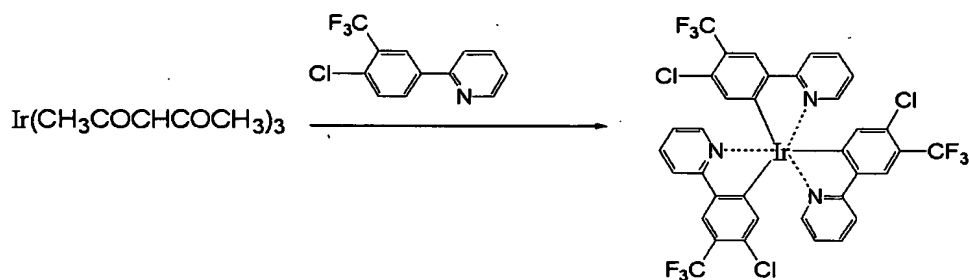


【0118】

100 ml の 4 つ口フラスコにグリセロール 50 ml を入れ、窒素バブリングしながら 130~140℃ で 2 時間加熱攪拌した。グリセロールを 100℃ まで放冷し、2-(4-クロロ-3-トリフルオロメチルフェニル)ピリジン 1.29 g (5.01 mmol), イリジウム(III)アセチルアセトネート 0.50 g (1.02 mmol) を入れ、窒素気流下で 8 時間還流攪拌した。反応物を室温まで冷却して 1 N-塩酸 300 ml に注入し、沈殿物を濾取・水洗し、100℃ で 5 時間減圧乾燥した。この沈殿物をクロロホルムを溶離液としたシリカゲルカラムクロマトで精製し、クロロホルム-ヘキサン混合溶媒で再結晶してイリジウム(III)トリス[2-(4-クロロ-3-トリフルオロメチルフェニル)ピリジン]の黄色粉末 0.25 g (収率 25.4%) を得た。この化合物のトルエン溶液の室温における発光スペクトルの  $\lambda_{max}$  は 479 nm だった。

【0119】

## 【化 24】



## 【0120】

## (比較例 3)

## 金属配位化合物 A の合成

実施例 17 の 2, 4-ジフルオロフェニルボロン酸の代わりに 3, 4-ジフルオロフェニルボロン酸を用いる以外は実施例 17 と同様にして Polymer Preprints, 2000, 41 (1), 770-771. に記載されているイリジウム (III) トリス [2-(4, 5-ジフルオロフェニル) ピリジン] (金属配位化合物 A) を得た。この化合物のトルエン溶液の室温における発光スペクトルの  $\lambda_{\max}$  は 505 nm だった。

## 【0121】

## (実施例 20、比較例 4)

例示化合物 (122) と比較例 3 で合成した金属配位化合物 A を用いて実施例 1 と同じ構成の素子を作成し、同様の通電耐久テストを行った結果を表 11 に示す。

## 【0122】

【表 11】

実施例 No.	発光材料 No.	輝度半減時間 (時間)
20	(122)	630
比較例 4	金属配位化合物 A	310

## 【0123】

この結果から、Polymer Preprints, 2000, 41 (1), 770-771. に記載されている発光材料を用いた素子より本発明の発光材

料を用いた素子の方が明らかに輝度半減時間が大きく、耐久性の高い素子が可能になる。

【0124】

以上説明のように、本発明で用いる金属配位化合物（材料（1））は、高りん光発光収率を有し、短りん光寿命をもつと共に、置換基  $X_1 \sim X_8$  を換えることにより発光波長を調節することができ、EL素子の発光材料として適している。

【0125】

その結果、該金属配位化合物を含む有機化合物層を有する本発明の発光素子は、高効率発光のみならず、長い期間高輝度を保ち、通電劣化が小さい、優れた素子である。

【0126】

#### <実施形態2>

実施形態2は、材料（2）とその発光素子に関する。

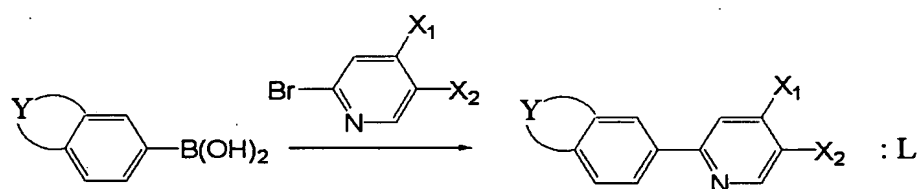
本発明で用いられる前記一般式（2）で示される金属配位化合物の合成経路をイリジウム配位化合物を例として示す。

【0127】

配位子Lの合成

【0128】

【化25】

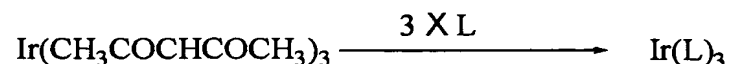


【0129】

イリジウム配位化合物の合成

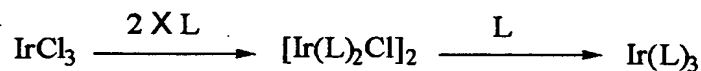
【0130】

【化26】



【0131】

【化27】



【0132】

Rh 配位化合物はイリジウム配位化合物と同様の方法で合成できる。

【0133】

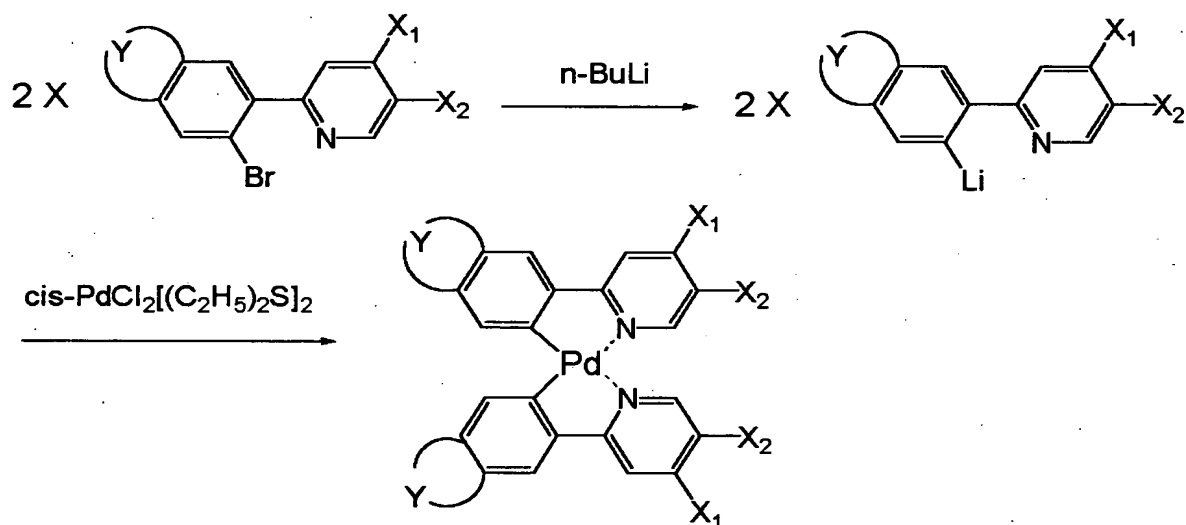
Pd 配位化合物を以下に例示する。

【0134】

Pd 配位化合物の合成法

【0135】

【化28】

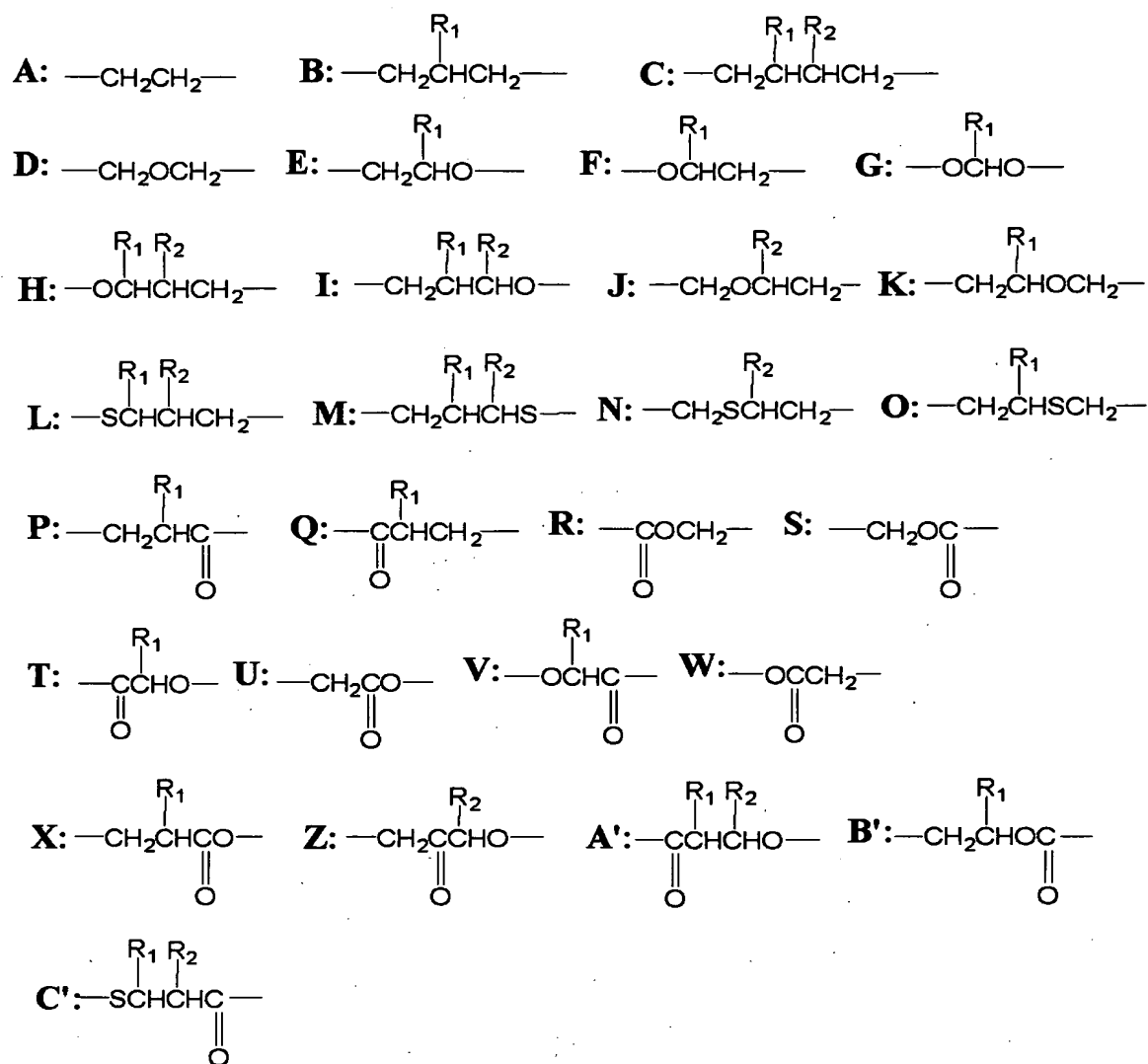


【0136】

以下本発明に用いられる金属配位化合物の具体的な構造式を表12から表18に示す。但し、これらは、代表例を例示しただけで、本発明は、これに限定されるものではない。表12～表18に使用しているA～C'は以下に示した構造を表している。

【0137】

【化 29】



【0.138】

【表 1 2】

No.	M	n	Y	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>
2001	Ir	3	A	—	—	H	H
2002	Ir	3	A	—	—	OOH <sub>3</sub>	H
2003	Ir	3	B	H	—	H	H
2004	Ir	3	B	H	—	OCH <sub>3</sub>	H
2005	Ir	3	B	H	—	H	CF <sub>3</sub>
2006	Ir	3	B	H	—	H	Cl
2007	Ir	3	B	CH <sub>3</sub>	—	H	H
2008	Ir	3	B	CH <sub>3</sub>	—	F	H
2009	Ir	3	B	CH <sub>3</sub>	—	NO <sub>2</sub>	H
2010	Ir	3	B	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	—	H	H
2011	Ir	3	B	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	—	H	CF <sub>3</sub>
2012	Ir	3	B	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> (CH <sub>2</sub> )CHCH <sub>2</sub>	—	H	H
2013	Ir	4	B	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	—	OCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H
2014	Ir	3	B	C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	—	Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	H
2015	Ir	3	C	H	H	H	H
2016	Ir	3	C	H	H	OCH <sub>3</sub>	H
2017	Ir	3	C	H	H	H	CF <sub>3</sub>
2018	Ir	3	C	H	H	F	H
2019	Ir	3	C	H	H	NO <sub>2</sub>	H
2020	Ir	3	C	H	H	OC <sub>3</sub> H <sub>11</sub>	H
2021	Ir	3	C	H	H	O(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>3</sub> F <sub>7</sub>	H
2022	Ir	3	C	H	H	H	Si(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>
2023	Ir	3	C	H	H	H	Br
2024	Ir	3	C	H	H	CH <sub>3</sub>	H
2025	Ir	3	C	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	H
2026	Ir	3	C	H	CH <sub>3</sub>	H	H
2027	Ir	3	C	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H
2028	Ir	3	C	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	H
2029	Ir	3	C	H	C <sub>8</sub> H <sub>11</sub>	H	H
2030	Ir	3	C	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	H	Cl	H

【0 1 3 9】



【表 13】

No.	M	n	Y	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>
2031	Ir	3	C	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	C <sub>7</sub> F <sub>15</sub>
2032	Ir	3	C	H	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	NO <sub>2</sub>	H
2033	Ir	3	C	C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	H	CF <sub>3</sub>	H
2034	Ir	3	C	H	C <sub>9</sub> H <sub>19</sub>	H	OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>
2035	Ir	3	D	—	—	H	H
2036	Ir	3	D	—	—	OCH <sub>3</sub>	H
2037	Ir	3	E	H	—	H	H
2038	Ir	3	E	H	—	H	NO <sub>2</sub>
2039	Ir	3	E	CH <sub>3</sub>	—	H	H
2040	Ir	3	E	CH <sub>3</sub>	—	OCH <sub>3</sub>	H
2041	Ir	3	E	CH <sub>3</sub>	—	H	CF <sub>3</sub>
2042	Ir	3	E	CH <sub>3</sub>	—	NO <sub>2</sub>	H
2043	Ir	3	E	CH <sub>3</sub>	—	OC <sub>2</sub> H <sub>7</sub>	H
2044	Ir	3	E	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	—	H	H
2045	Ir	3	E	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	—	H	CF <sub>3</sub>
2046	Ir	3	E	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	—	H	H
2047	Ir	3	E	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	—	OC <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	H
2048	Ir	3	E	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	—	H	H
2049	Ir	3	E	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	—	H	C <sub>4</sub> F <sub>9</sub>
2050	Ir	3	E	C <sub>5</sub> H <sub>13</sub>	—	H	H
2051	Ir	3	E	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	—	H	Br
2052	Ir	3	E	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	—	NO <sub>2</sub>	H
2053	Ir	3	E	C <sub>6</sub> H <sub>17</sub>	—	H	H
2054	Ir	3	E	C <sub>9</sub> H <sub>19</sub>	—	OCH <sub>2</sub> C≡CCH <sub>3</sub>	H
2055	Ir	3	E	C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	—	H	H
2056	Ir	3	E	C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	—	OCH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	H
2057	Ir	3	F	H	—	OCH <sub>3</sub>	H
2058	Ir	3	F	CH <sub>3</sub>	—	H	H
2059	Ir	3	F	CH <sub>3</sub>	—	OCH <sub>3</sub>	H
2060	Ir	3	F	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	—	H	CF <sub>3</sub>

【0140】

【表 14】

No.	M	n	Y	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>
2061	Ir	3	F	C <sub>8</sub> H <sub>13</sub>	—	OCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H
2062	Ir	3	F	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	—	Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	H
2063	Ir	3	G	H	—	OCH <sub>3</sub>	H
2064	Ir	3	G	H	—	H	CF <sub>3</sub>
2065	Ir	3	G	H	—	O(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> OCH <sub>2</sub> C <sub>2</sub> F <sub>5</sub>	H
2066	Ir	3	G	CH <sub>3</sub>	—	H	H
2067	Ir	3	H	H	H	H	H
2068	Ir	3	H	CH <sub>3</sub>	H	Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	H
2069	Ir	3	H	H	CH <sub>3</sub>	H	Cl
2070	Ir	3	I	H	H	H	H
2071	Ir	3	I	H	H	OCH <sub>3</sub>	H
2072	Ir	3	I	H	H	H	CF <sub>3</sub>
2073	Ir	3	I	H	H	H	CH <sub>3</sub>
2074	Ir	3	I	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H
2075	Ir	3	I	H	C <sub>8</sub> H <sub>11</sub>	OCH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	H
2076	Ir	3	J	H	—	H	H
2077	Ir	3	J	H	—	NO <sub>2</sub>	H
2078	Ir	3	J	CH <sub>3</sub>	—	OCH <sub>3</sub>	H
2079	Ir	3	K	H	—	H	H
2080	Ir	3	K	H	—	H	Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
2081	Ir	3	K	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	—	H	CF <sub>3</sub>
2082	Ir	3	L	H	H	H	H
2083	Ir	3	L	CH <sub>3</sub>	H	SC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H
2084	Ir	3	L	H	CH <sub>3</sub>	OC <sub>8</sub> H <sub>13</sub>	H
2085	Ir	3	M	H	H	H	H
2086	Ir	3	M	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	COOC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H
2087	Ir	3	M	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	O(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> C <sub>2</sub> F <sub>5</sub>
2088	Ir	3	N	—	H	H	H
2089	Ir	3	N	—	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	NO <sub>2</sub>
2090	Ir	3	N	—	C <sub>8</sub> H <sub>13</sub>	Cl	H

【0141】

【表 15】

No.	M	n	Y	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>
2091	Ir	3	O	H	—	H	H
2092	Ir	3	O	H	—	H	Si(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>
2093	Ir	3	O	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	—	OCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H
2094	Ir	3	P	H	—	H	H
2095	Ir	3	P	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	—	H	COOCH <sub>3</sub>
2096	Ir	3	P	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	—	H	H
2097	Ir	3	Q	H	—	H	H
2098	Ir	3	Q	C <sub>6</sub> H <sub>9</sub>	—	O(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH=CH <sub>2</sub>	H
2099	Ir	3	R	—	—	H	H
2100	Ir	3	R	—	—	H	CF <sub>3</sub>
2101	Ir	3	S	—	—	H	H
2102	Ir	3	S	—	—	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H
2103	Ir	3	T	H	—	H	Br
2104	Ir	3	T	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	—	H	H
2105	Ir	3	U	—	—	H	H
2106	Ir	3	U	—	—	H	C <sub>7</sub> F <sub>15</sub>
2107	Ir	3	V	H	—	H	H
2108	Ir	3	W	—	—	OCH <sub>2</sub> C≡CCH <sub>3</sub>	H
2109	Ir	3	X	CH <sub>3</sub>	—	H	H
2110	Ir	3	Z	—	H	O(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H
2111	Ir	3	Z	—	C <sub>2</sub> H <sub>7</sub>	H	H
2112	Ir	3	A'	H	H	H	H
2113	Ir	3	B'	H	—	H	NO <sub>2</sub>
2114	Ir	3	B'	CH <sub>3</sub>	—	H	H
2115	Ir	3	C'	H	C <sub>3</sub> H <sub>19</sub>	OCH <sub>3</sub>	H
2116	Pt	2	A	—	—	H	H
2117	Pt	2	B	H	—	H	H
2118	Pt	2	B	H	—	H	C <sub>4</sub> F <sub>9</sub>
2119	Pt	2	B	CH <sub>3</sub>	—	OCH <sub>3</sub>	H
2120	Pt	2	B	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	—	H	CF <sub>3</sub>

【0142】

【表 16】

No.	M	n	Y	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>
2121	Pt	2	B	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	—	H	H
2122	Pt	2	C	H	H	H	H
2123	Pt	2	C	H	H	H	CF <sub>3</sub>
2124	Pt	2	O	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H
2125	Pt	2	C	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	H	H
2126	Pt	2	C	C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	H	OCH <sub>3</sub>	H
2127	Pt	2	D	—	—	H	H
2128	Pt	2	E	H	—	H	H
2129	Pt	2	E	CH <sub>3</sub>	—	H	H
2130	Pt	2	E	CH <sub>3</sub>	—	H	H
2131	Pt	2	E	CH <sub>3</sub>	—	H	NO <sub>2</sub>
2132	Pt	2	E	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	—	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H
2133	Pt	2	F	CH <sub>3</sub>	—	H	H
2134	Pt	2	F	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	—	H	OF <sub>3</sub>
2135	Pt	2	G	H	—	H	H
2136	Pt	2	G	H	—	H	Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
2137	Pt	2	G	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	—	H	CH <sub>3</sub>
2138	Pt	2	H	H	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	H	H
2139	Pt	2	I	H	H	H	H
2140	Pt	2	I	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	H	Si(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>
2141	Pt	2	J	—	H	H	H
2142	Pt	2	K	C <sub>8</sub> H <sub>11</sub>	—	H	H
2143	Pt	2	L	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	H	SO <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H
2144	Pt	2	N	—	H	H	H
2145	Pt	2	O	H	—	H	H
2146	Pt	2	P	H	—	H	H
2147	Pt	2	Q	H	—	H	CH <sub>3</sub>
2148	Pt	2	R	—	—	H	H
2149	Pt	2	U	—	—	H	H
2150	Pt	2	V	H	—	NO <sub>2</sub>	H

【0143】

【表 17】

No.	M	n	Y	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>
2151	Pt	2	W	—	—	H	H
2152	Pt	2	X	CH <sub>3</sub>	—	H	H
2153	Pt	2	Z	—	H	H	H
2154	Pt	2	A'	H	H	H	H
2155	Pt	2	B'	H	—	OCH <sub>3</sub>	H
2156	Pt	2	C'	H	H	H	CF <sub>3</sub>
2157	Rh	3	B	H	—	H	Br
2158	Rh	3	B	H	—	OC <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	H
2159	Rh	3	B	CH <sub>3</sub>	—	H	H
2160	Rh	3	C	H	H	H	H
2161	Rh	3	C	H	H	OCH <sub>3</sub>	H
2162	Rh	3	C	H	H	NO <sub>2</sub>	H
2163	Rh	3	C	H	CH <sub>3</sub>	H	H
2164	Rh	3	C	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	H	H	Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
2165	Rh	3	D	—	—	H	H
2166	Rh	3	E	H	—	COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H
2167	Rh	3	E	CH <sub>3</sub>	—	H	H
2168	Rh	3	E	CH <sub>3</sub>	—	H	O(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> C <sub>2</sub> F <sub>5</sub>
2169	Rh	3	E	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	—	H	H
2170	Rh	3	E	C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	—	H	H
2171	Rh	3	F	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	—	H	H
2172	Rh	3	G	H	—	OCH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	H
2173	Rh	3	G	CH <sub>3</sub>	—	H	CF <sub>3</sub>
2174	Rh	3	H	H	H	H	H
2175	Rh	3	I	H	H	H	H
2176	Rh	3	K	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	—	Cl	H
2177	Rh	3	M	H	H	H	H
2178	Rh	3	N	—	H	H	H
2179	Rh	3	P	CH <sub>3</sub>	—	H	NO <sub>2</sub>
2180	Rh	3	S	—	—	H	H

【0144】

【表 1 8】

No.	M	n	Y	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>
2181	Rh	3	V	H	—	H	H
2182	Rh	3	X	H	—	SC <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	H
2183	Rh	3	C'	H	—	OC <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	H
2184	Pd	2	B	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	—	H	H
2185	Pd	2	C	H	H	OCH <sub>3</sub>	H
2186	Pd	2	C	H	H	H	H
2187	Pd	2	D	—	—	H	H
2188	Pd	2	E	H	—	H	CF <sub>3</sub>
2189	Pd	2	E	CH <sub>3</sub>	—	H	H
2190	Pd	2	F	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	—	H	H
2191	Pd	2	G	H	—	H	H
2192	Pd	2	G	H	—	Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	H
2193	Pd	2	I	CH <sub>3</sub>	H	NO <sub>2</sub>	H
2194	Pd	2	J	—	H	H	H
2195	Pd	2	L	H	H	H	H
2196	Pd	2	M	H	H	C <sub>4</sub> F <sub>9</sub>	H
2197	Pd	2	O	H	—	H	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>
2198	Pd	2	T	H	—	H	H
2199	Pd	2	W	—	—	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>
2200	Pd	2	A'	CH <sub>3</sub>	H	H	Cl

【0 1 4 5】

&lt;実施例 2 1 ~ 3 9&gt;

実施例 2 1 ~ 3 9 は、材料 (2) とその発光素子に関する。

【0 1 4 6】

(実施例 2 1 ~ 3 5、比較例 5)

本発明に用いた素子作成工程の共通部分を説明する。

【0 1 4 7】

素子構成として、図 1 (b) に示す有機層が 3 層の素子を使用した。ガラス基板 (透明基板 1 5) 上に 1 0 0 n m の I T O (透明電極 1 4) をパターンニングして、対向する電極面積が 3 m m<sup>2</sup> になるようにした。その I T O 基板上に、以下の有機層と電極層を 1 0<sup>-4</sup> P a の真空チャンバー内で抵抗加熱による真空蒸着し、連続製膜した。

有機層 1 (ホール輸送層 1 3) (4 0 n m) :  $\alpha$ -N P D

有機層 2 (発光層 1 2) (3 0 n m) : C B P : 金属配位化合物 (金属配位化合

物重量比 5 重量%)

有機層 3 (電子輸送層 16) (30 nm) : Alq3

金属電極層 1 (15 nm) : AlLi 合金 (Li 含有量 1.8 重量%)

金属電極層 2 (100 nm) : Al

【0148】

ITO 側を陽極に Al 側を陰極にして電界を印加し、電流値をそれぞれの素子で同じになるように電圧を印加して、輝度の時間変化を測定した。一定の電流量は  $70 \text{ mA/cm}^2$  とした。その時に得られたそれぞれの素子の輝度の範囲は  $60 \sim 220 \text{ cd/m}^2$  であった。

【0149】

素子劣化の原因として酸素や水が問題なので、その要因を除くため真空チャンバーから取り出し後、乾燥窒素フロー中で上記測定を行った。

【0150】

比較例 5 では従来の発光材料として上記文献 2 に記載されている Ir (ppy) 3 を用いた (比較例 1 と同じである)。

【0151】

各化合物を用いた素子の通電耐久テストの結果を表 19 に示す。従来の発光材料を用いた素子より明らかに輝度半減時間が大きくなり、本発明の材料の安定性に由来した耐久性の高い素子が可能になる。

【0152】

【表 1 9】

実施例 No.	発光材料 No.	輝度半減時間(時間)
21	(2010)	750
22	(2015)	950
23	(2017)	800
24	(2021)	850
25	(2039)	900
26	(2043)	750
27	(2046)	900
28	(2085)	500
29	(2096)	650
30	(2122)	650
31	(2131)	600
32	(2146)	550
33	(2163)	600
34	(2177)	450
35	(2182)	450
比較例 5	Ir(ppy) <sub>3</sub>	350

## 【0 1 5 3】

(実施例 3 6、3 7、比較例 6)

本実施例では、素子構成として、図 1 (c) に示す有機層が 4 層の素子を使用した。ガラス基板 (透明基板 1 5) 上に 1 0 0 n m の I T O (透明電極 1 4) をパターンニングして、対向する電極面積が 3 m m<sup>2</sup>になるようにした。その I T O 基板上に、以下の有機層と電極層を 1 0<sup>-4</sup> P a の真空チャンバー内で抵抗加熱による真空蒸着し、連続製膜した。

有機層 1 (ホール輸送層 1 3) (4 0 n m) :  $\alpha$ -N P D

有機層 2 (発光層 1 2) (3 0 n m) : C B P : 所定の配位化合物 (重量比 7 重量%)

有機層 3 (励起子拡散防止層 1 7) (1 0 n m) B C P

有機層 4 (電子輸送層 1 6) (3 0 n m) : A l q 3

金属電極層 1 (1 5 n m) : A l L i 合金 (L i 含有量 1 . 8 重量%)



金属電極層 2 (100 nm) : Al

【0154】

本発明の金属配位化合物として (2015)、(2017) を用いた。これらの配位化合物の発光特性を知るために、フォトルミネッセンスを測定した。分光蛍光光度計 (日立製: F4500) で、配位化合物の濃度  $10^{-4} \text{ mol/l}$  のトルエン溶媒中で測定を行った。励起光は 350 nm 前後を用いた。フォトルミネッセンスのスペクトルは、ほぼ電圧印加時の EL 素子のスペクトルの値と合致し、EL 素子の発光が配位化合物からの発光であることが確認された。

【0155】

上記フォトルミネッセンスと EL 素子の実験結果を表 20 に示した。

【0156】

EL 素子の特性は、電流電圧特性をヒューレッドパッカード社製・微小電流計 4140B で測定し、発光スペクトルと発光輝度は、トプコン社製 SR1 と BM7 でそれぞれ測定した。本実施例の各配位化合物に対応する素子はそれぞれ良好な整流性を示した。

【0157】

比較例 2 と同じであるこの比較例 6 は  $\text{Ir}(\text{ppy})_3$  が 510 nm の発光スペクトルの極大値 (発光最大波長) を有しているが、本実施例に用いた配位化合物を用いた EL 素子は、 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$  より 55 nm 程度長波長化していることがわかる。また、エネルギー変換効率や発光効率に関しては、 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$  より本実施例の方が小さい値が得られているが、これは比視感度が長波長化するに従い小さくなるためであり、本実施例の配位化合物の発光特性が本質的に劣っているためではないと考えられる。

【0158】

輝度半減時間に関しては、実施例 21 ~ 35 と同様の方法で実験を行った。本実施例の配位化合物の方が  $\text{Ir}(\text{ppy})_3$  より長時間化していることがわかる。

【0159】

【表 2 0】

実施例 No.	発光材料 No.	トルエン中の フォトルミネセンス	EL 素子特性				輝度半減 時間 (時間)
		発光最大 波長 (nm)	発光最大 波長 EL (nm)	エネルギー 変換効率 (lm/W)	発光効率 (cd/A)	電流 (mA/cm <sup>2</sup> at 12V)	
比較例 6	Ir(ppy) <sub>3</sub>	510	510	6.0	19.0	20	150
36	(2015)	524	565	0.9	7.5	70	250
37	(2017)	554	565	3.4	9.6	180	300

## 【0 1 6 0】

次に本発明に用いる金属配位化合物の合成例を以下に示す。

## 【0 1 6 1】

## (実施例 3 8)

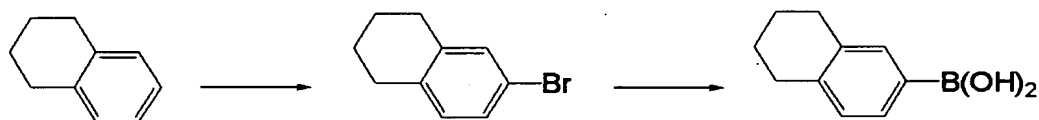
## 例示化合物 (2 0 1 5) の合成

5 L の 3 つ口フラスコに 1, 2, 3, 4-テトラヒドロナフタレン 169.5 g (1.28 mol)、酢酸 3 L を入れた。室温で攪拌しながらベンジルトリメチルアンモニウムトリブロマイド 650 g (1.67 mol)、塩化亜鉛 244.8 g (1.80 mol) を順次加え、70℃付近で 5 時間 30 分加熱攪拌した。反応物を室温まで冷却し、氷水約 3 L に注入し、メチル t-ブチルエーテルで抽出した。有機層を 5% NaHSO<sub>3</sub> 水溶液、5% NaOH 水溶液、蒸留水で順次洗浄した。溶媒を減圧乾固し、茶褐色液体 243.2 g を得た。この液体を減圧蒸留し、沸点 108~110℃ (667 Pa) の 6-ブロモ-1, 2, 3, 4-テトラヒドロナフタレン 130.2 g (収率 48.1%) を得た。5 L の 3 つ口フラスコに 6-ブロモ-1, 2, 3, 4-テトラヒドロナフタレン 67.55 g および乾燥テトラヒドロフラン 1480 ml を入れ、乾燥窒素下ドライアイス-アセトン浴で -70~-68℃ に保ちながら 1.6 M-ブチルリチウムヘキサン溶液 200 ml を滴下し、その後 -67℃ 以下で 2 時間攪拌した。その後、-70~-68℃ に保ちながらホウ酸トリメチル 69.8 g (672 mmol) を乾燥テトラヒドロフラン 435 ml に溶かしたものを滴下した。その後 -67℃ 以下で 2 時間攪拌した。徐々に昇温し、室温で一晩放置した。反応物を

10℃以下に保った塩酸108mlと水438mlの混合物にゆっくり滴下し、さらに同じ温度で1時間攪拌した。その後トルエンで抽出し、有機層を水洗して溶媒を減圧乾固した。残渣をシリカゲルカラムクロマト（溶離液：トルエン／酢酸エチル：2／1）で精製し、ヘキサンで再結晶して1, 2, 3, 4-テトラヒドロナフタレン-6-ボロン酸30.4g（収率54.0%）を得た。

【0162】

【化30】

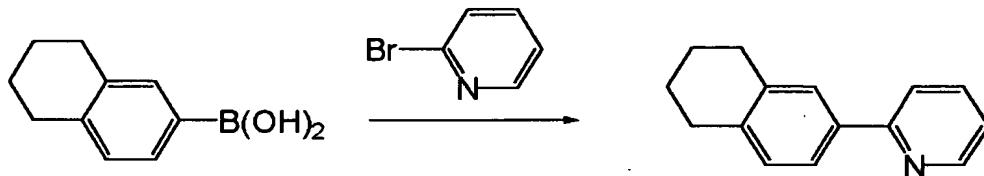


【0163】

1Lの3つ口フラスコに2-ブロモピリジン17.8g（114mmole）、1, 2, 3, 4-テトラヒドロナフタレン-6-ボロン酸20.0g（127mmole）、トルエン160ml、エタノール80mlおよび2M-炭酸ナトリウム水溶液160mlを入れ、窒素気流下室温で攪拌しながらテトラキス（トリフェニルホスフィン）パラジウム（0）4.05g（3.5mmole）を加えた。その後、窒素気流下で7時間還流攪拌した。反応終了後、反応物を氷冷して冷水およびトルエンを加えて抽出し、溶媒を減圧乾固した。残渣をシリカゲルカラムクロマト（溶離液：トルエン／ヘキサン：2／1）で精製し、6-（ピリジン-2-イル）-1, 2, 3, 4-テトラヒドロナフタレンの黄色液体を9.2g（収率38.6%）得た。

【0164】

【化31】



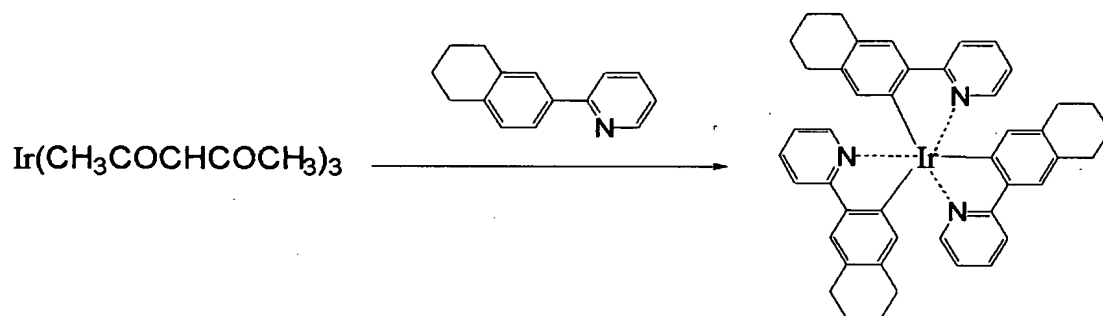
【0165】

100mlの4つ口フラスコにグリセロール50mlを入れ、窒素バブリングしながら130～140℃で2時間加熱攪拌した。グリセロールを100℃まで

放冷し、6-(ピリジン-2-イル)-1,2,3,4-テトラヒドロナフタレン1.30g(6.21mmole), イリジウム(III)アセチルアセトネート0.50g(1.02mmole)を入れ、窒素気流下で5時間還流撹拌した。反応物を室温まで冷却して1N-塩酸100mlに注入し、沈殿物を濾取・水洗した。この沈殿物をアセトンで洗浄し、クロロホルムを溶離液としたシリカゲルカラムクロマトで精製し、イリジウム(III)トリス[6-(ピリジン-2-イル)-1,2,3,4-テトラヒドロナフタレン]の橙色粉末0.14g(収率16.8%)を得た。

【0166】

【化32】



【0167】

(実施例39)

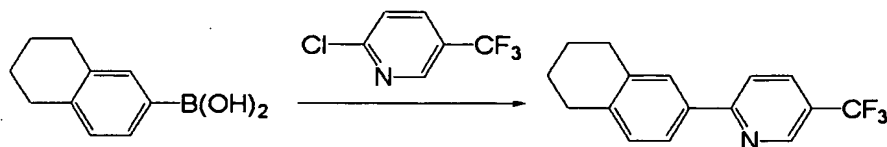
例示化合物(2017)の合成

200mlの4つ口フラスコに2-クロロ-5-トリフルオロメチルピリジン5.16g(28.4mmole), 1,2,3,4-テトラヒドロナフタレン-6-ボロン酸5.00g(28.4mmole), トルエン25ml, エタノール12.5mlおよび2M-炭酸ナトリウム水溶液25mlを入れ、窒素気流下室温で撹拌しながらテトラキス-(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0)1.02g(0.88mmole)を加えた。その後、窒素気流下で3時間15分還流撹拌した。反応終了後、反応物を氷冷して冷水およびトルエンを加えて抽出し、溶媒を減圧乾固した。残渣をシリカゲルカラムクロマト(溶離液:トルエン/ヘキサン:1/1)で精製し、さらにアルミナカラムクロマト(溶離液:トルエン)で精製した。そしてメタノールで再結晶して6-(5-トリフルオロ

メチルピリジン-2-イル)-1,2,3,4-テトラヒドロナフタレンの無色結晶を3.14 g (収率39.9%) 得た。

【0168】

【化33】

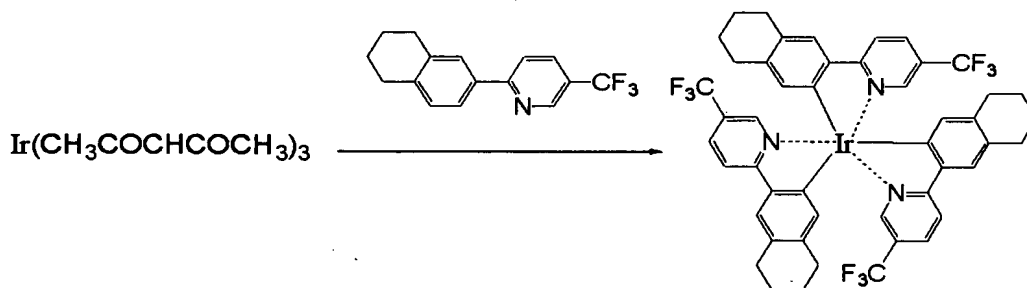


【0169】

100 ml の4つ口フラスコにグリセロール50 ml を入れ、窒素バブリングしながら130~140℃で2時間加熱攪拌した。グリセロールを100℃まで放冷し、6-(5-トリフルオロメチルピリジン-2-イル)-1,2,3,4-テトラヒドロナフタレン1.72 g (6.20 mmol e), イリジウム (I I I) アセチルアセトネート0.50 g (1.02 mmol e) を入れ、窒素気流下で7時間還流攪拌した。反応物を室温まで冷却して1 N-塩酸100 ml に注入し、沈殿物を濾取・水洗した。この沈殿物をアセトンで洗浄し、クロロホルムを溶離液としたシリカゲルカラムクロマトで精製し、イリジウム (I I I) トリス [6-(5-トリフルオロメチルピリジン-2-イル)-1,2,3,4-テトラヒドロナフタレン] の橙色粉末0.11 g (収率10.5%) を得た。

【0170】

【化34】



【0171】

以上説明のように、本発明で用いる金属配位化合物 (材料 (2)) は、高りん光発光収率を有し、短りん光寿命をもつと共に、アルキレン基 Y や置換基 X<sub>1</sub>、X<sub>2</sub> を換えることにより発光波長を調節することができ、EL 素子の発光材料と

して適している。

【 0 1 7 2 】

その結果、該金属配位化合物を含む有機化合物層を有する本発明の発光素子は、高効率発光のみならず、長い期間高輝度を保ち、通電劣化が小さい、優れた素子である。

【 0 1 7 3 】

【発明の効果】

以上説明のように、本発明で用いる金属配位化合物は、高りん光発光収率を有し、短りん光寿命をもつと共に、置換基を換えることにより発光波長を調節することができ、EL素子の発光材料として適している。

その結果、該金属配位化合物を含む有機化合物層を有する本発明の発光素子は、高効率発光のみならず、長い期間高輝度を保ち、通電劣化が小さい、優れた素子である。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明の発光素子の層構成を示す模式図である。

【図 2】

本発明の金属配位化合物における、ハメットの置換基定数 $\sigma$ と、発光極大波長の関係を示すグラフ図である。

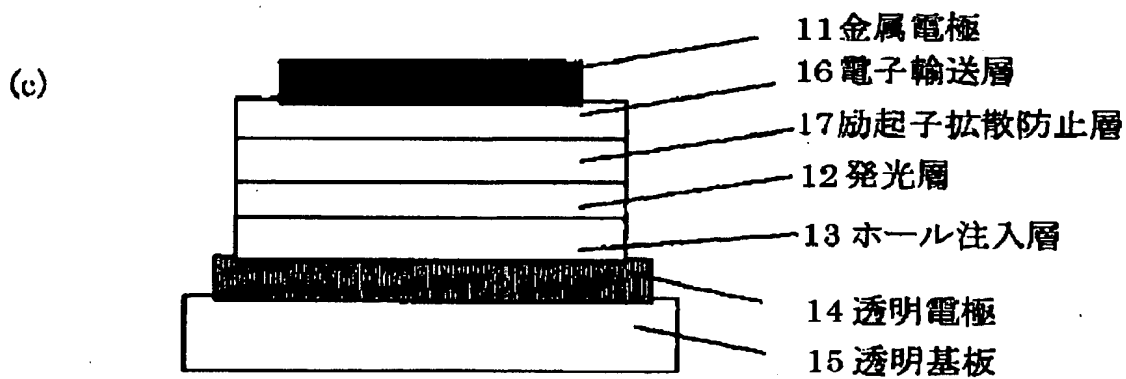
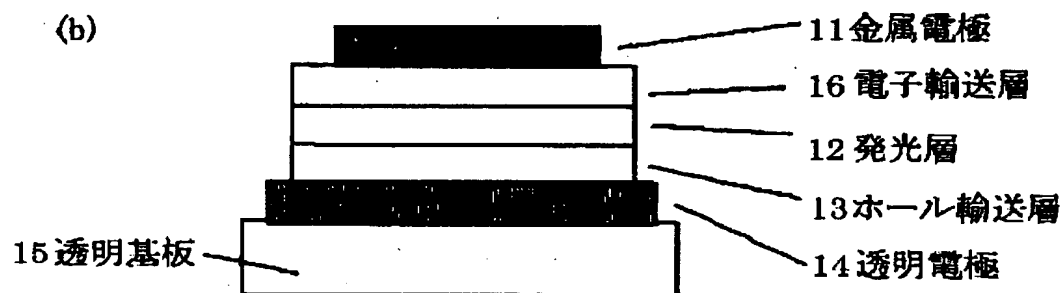
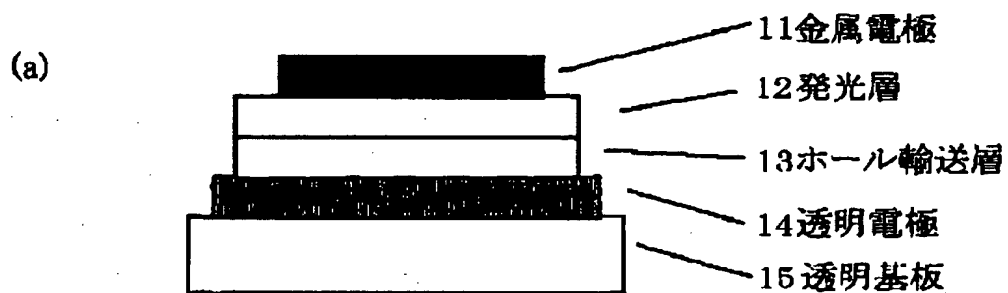
【符号の説明】

- 1 1 金属電極
- 1 2 発光層
- 1 3 ホール輸送層
- 1 4 透明電極
- 1 5 透明基板
- 1 6 電子輸送層
- 1 7 励起子拡散防止層

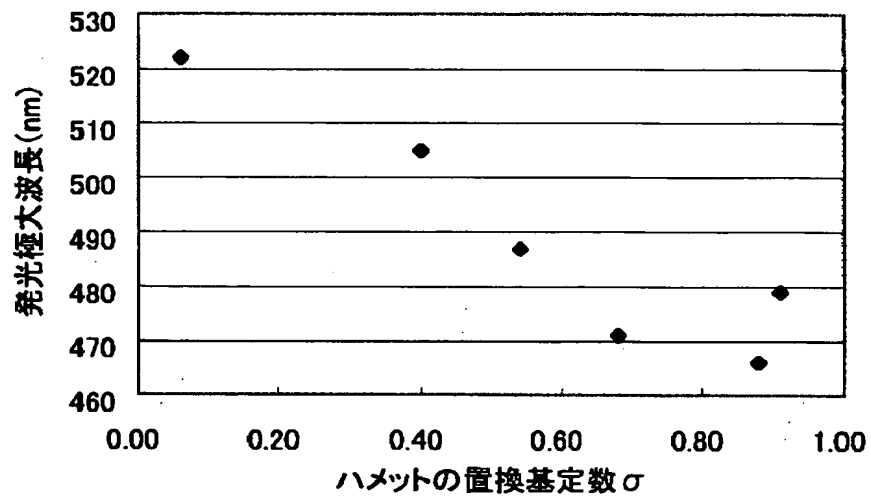
【書類名】

図面

【図 1】



【図 2】





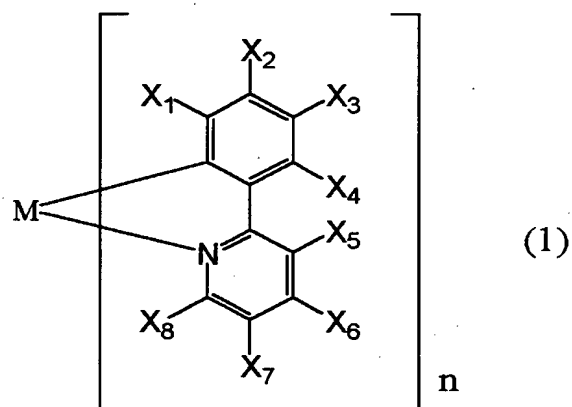
【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高効率発光で、長い期間高輝度を保ち、通電劣化が小さい発光素子を提供する。

【解決手段】 下記一般式（１）で示される金属配位化合物を含む有機化合物層を有する発光素子。

【化１】



【選択図】

図 1

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2001-284599
受付番号	50101378237
書類名	特許願
担当官	第四担当上席 0093
作成日	平成 13 年 9 月 25 日

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】	000001007
【住所又は居所】	東京都大田区下丸子3丁目30番2号
【氏名又は名称】	キヤノン株式会社

【代理人】

申請人

【識別番号】	100096828
【住所又は居所】	東京都千代田区有楽町1丁目4番1号 三信ビル 229号室
【氏名又は名称】	渡辺 敬介

【選任した代理人】

【識別番号】	100059410
【住所又は居所】	東京都千代田区有楽町1丁目4番1号 三信ビル 229号室
【氏名又は名称】	豊田 善雄

【選任した代理人】

【識別番号】	100110870
【住所又は居所】	東京都千代田区有楽町1丁目4番1号 三信ビル 229号室
【氏名又は名称】	山口 芳広

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000001007]

1. 変更年月日	1990年 8月30日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都大田区下丸子3丁目30番2号
氏 名	キヤノン株式会社